SÉRIE A, Nº 4491
Nº D'ORDRE : 5338

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Ginette TARRAGO

1re THÈSE. — Fréquences des transitions de vibration-rotation des molécules possédant un axe de symétrie ternaire. Calcul des corrections jusqu'au quatrième ordre.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 16 mars 1965 devant la Commission d'examen.

M. MATHIEU — *Président*
M. AMAT, M. MORET-BAILLY — *Examinateurs*

Editions de la *Revue d'Optique théorique et instrumentale*
3 et 5, boulevard Pasteur — 165, rue de Sèvres
PARIS (15e)
1965

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534911_0011

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Nom du Candidat : TARRAGO

Prénom : Ginette

Date de la soutenance : 16 mars 1965

Numéro d'ordre : Série A, 4491, N° 5338

1

TARRAGO (Ginette). — Fréquences des transitions de vibration-rotation des molécules possédant un axe de symétrie ternaire. Calcul des corrections jusqu'au quatrième ordre. — *Paris*, Editions de la Revue d'Optique, 1965, 69 p.

Th. Sc. Phys. Paris, 1965, Série A, 4491, N° 5338.

2

TARRAGO (Ginette). — Fréquences des transitions de vibration-rotation des molécules possédant un axe de symétrie ternaire. Calcul des corrections jusqu'au quatrième ordre. — *Paris*, Editions de la Revue d'Optique, 1965, 69 p.

Th. Sc. Phys. Paris, 1965, Série A, 4491, N° 5338.

3

TARRAGO (Ginette). — Fréquences des transitions de vibration-rotation des molécules possédant un axe de symétrie ternaire. Calcul des corrections jusqu'au quatrième ordre. — *Paris*, Editions de la Revue d'Optique, 1965, 69 p.

Th. Sc. Phys. Paris, 1965, Série A, 4491, N° 5338.

4

TARRAGO (Ginette). — Fréquences des transitions de vibration-rotation des molécules possédant un axe de symétrie ternaire. Calcul des corrections jusqu'au quatrième ordre. — *Paris*, Editions de la Revue d'Optique, 1965, 69 p.

Th. Sc. Phys. Paris, 1965, Série A, 4491, N° 5338.

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

Série A, N° 4491
N° d'ordre : 5338

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Ginette TARRAGO

1re **THÈSE.** — **Fréquences des transitions de vibration-rotation des molécules possédant un axe de symétrie ternaire. Calcul des corrections jusqu'au quatrième ordre.**

2e **THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 16 mars 1965 devant la Commission d'examen.

M. MATHIEU — *Président*
M. AMAT, M. MORET-BAILLY — *Examinateurs*

Editions de la *Revue d'Optique théorique et instrumentale*
3 et 5, boulevard Pasteur — 165, rue de Sèvres
PARIS (15e)
1965

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen..... M. ZAMANSKY

BRELOT	T	Analyse supérieure.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparée.
GRASSE.....	T	Evolution des êtres organisés.
PRÉVOST	T	Chimie organique.
WYART	T	Minéralo. et cristallo.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT.....	T	Biologie végé. (Orsay).
AUGER	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER	T	Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique E. N. S.
CARTAN	T	Mathématiques E. N. S.
LAFFITTE	T	Chimie générale.
N...	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du globe.
Mlle COUSIN	T	Biologie animale S. P. C. N.
CHRETIEN	T	Chimie minérale.
BOCQUET	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique E. N. S.
EPHRUSSI	T	Génétique.
RIVIÈRE	T	Géologie S. P. C. N. et sédiment (Orsay).
GAUTHERET	T	Biologie végétale P. C. B.
LUCAS R.	T	Recherches physiques.
THOMAS A.....	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
MORAND	T	Physique enseignement.
SOLEILLET	T	Physique P. C. B.
FORTIER	T	Mécanique exp. des fluides.
DRACH	T	Zoologie.
QUENEY	T	Météo et dynamique atmos.
GALLIEN.....	T	Embryologie.
EICHORN	T	Botanique.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale S. P. C. N.
Mlle CAUCHOIS....	T	Chimie physique.
THELLIER.....	T	Physique du globe.
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).
PONCIN.....	T	Mécanique générale.
DU BREIL.....	T	Arith. et théorie des nombres.
QUELET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Géologie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffrac. élec.
WIEMANN	T	Chimie organ. et structu.
JACQUINOT.....	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).
VASSY.....	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théorie physique.
AMIEL.....	T	Chimie générale.
HOCART	T	Minéral. et cristal.
J. P. MATHIEU ...	T	Physique optique.
COUTEAUX	T	Cytologie.
MAY	T	Zoologie.
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et topologie.
FELDMANN.....	T	Biologie végétale marine.
GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.
SCHWARTZ	T	Calcul dif. et Intégral.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.
MALAVARD	T	Aviation (technique aéron.).
NORMANT	T	Synthèse organique.
BENARD	T	Chimie minérale.
BUVAT	T	Botanique E. N. S.
DUGUE	T	Statistiques mathématiques.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH.....	T	Physiologie végé. appli.
MARÉCHAL	T	Optique théo. et appli.
KIRRMANN	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
Mlle LE BRETON ..	T	Physio. de la nutrition.
LELONG	T	Appli. de l'ana. à la géom.
DEVILLERS	T	Anatomie et histo. comp.
EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
FRANÇON	T	Physique S. P. C. N.
GLANGEAUD.....	T	Géogra. phys. et géol.
DODEMENT	T	Mathématiques M. G. P.
PISOT	T	Technique math. de la phys.
ROCH	T	Géologie.
SCHATZMANN	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Géologie générale.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LENNUIER	T	Physique M. G. P.
RIZET	T	Génétique (Orsay).
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
Mme TONNELAT ..	T	Physique théorique.
DIXMIER.....	T	Mathématiques M. P. C.
SOUCHAY	T	Chimie générale.
AIGRAIN	T	Electro. techn. géné.
BRUSSET.....	T	Chimie systématique.
M. LEVY.....	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
Mme CHAIX	T	Chimie biologique.
Mme HUREL-PY...	T	Biologie végétale P. C. B.
PANNETIER	T	Chimie générale.
BRUN	T	Mécanique des fluides I.
LEDERER	T	Chimie biologique (Orsay).
Mme DUBREIL ...	T	Mathématiques (agréga).
Mme LELONG	T	Math. II E. N. S.
BELLAIR	T	Géologie S. P. C. N.
COTTE	T	Physique électricité.
DUBOIS J. E.	T	Chimie organique.
LAMOTTE	T	Zoologie E. N. S.
MICHEL A.	T	Chimie minérale (Orsay).
OLMER	T	Energétique générale.
ROUAULT	T	Electricité (Orsay).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ	T	Chimie physique.
BROSSEL	T	Physique atomique.
BUSER	T	Physiologie comparée.
CAMUS	T	Physio. végé.
CASTAING	T	Physique II thermo. (Orsay).
CURIEN.....	T	Minéralo. et cristal.
MOYSE	T	Physio. végé. (Orsay).
Mme CHARNIAUX-COTTON	T	Evolution des êtres organisés.
POSSOMPES	T	Zoologie.
PULLMANN	T	Chimie quantique.
TEILLAC	T	Physique nucl. et radioactivi. (Orsay).
TONNELAT	T	Bio. physico. chim. (Orsay).
VILLÉ	T	Econométrie.
WILLEMART	T	Chimie P. C. B.
DODE	T	Chimie (Orsay).
FREYMANN	T	Recherches physiques.
GUINOCHET	T	Biolo. végé. S. P. C. N. (Orsay).
ROLLET	T	Chimie minérale.
Mlle JOSIEN	T	Chimie S. P. C. N.
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
ARNOULT	T	Electronique (Orsay).
CHAPELLE	T	Physique I (Orsay).
DELANGE	T	Mathématiques I (Orsay).
DENY	T	Mathé. géné. (Orsay).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
LUCAS.....	T	Géologie.
ALLARD	T	Chimie physique.
BERTHELOT	T	Physique des particules fondamentales (Orsay).
BRICARD	T	Météor. et physique de l'atmosphère.
Mme ALBE-FESSARD	T	Psycho. physio.
FRIEDEL.....	T	Physique des solides (Orsay).
M. JULIA	T	Etudes des moléculaires complexes.

(suite en dernière page)

FRÉQUENCES DES TRANSITIONS DE VIBRATION-ROTATION DES MOLÉCULES POSSÉDANT UN AXE DE SYMÉTRIE TERNAIRE ; CALCUL DES CORRECTIONS JUSQU'AU QUATRIÈME ORDRE

PAR

M^me^ Ginette TARRAGO

Laboratoire de Spectroscopie moléculaire, Faculté des Sciences de Paris

INTRODUCTION

De nombreux spectroscopistes ont cherché à interpréter les spectres de vibration-rotation des molécules polyatomiques, non plus en étudiant chaque modèle particulier, mais en développant un formalisme général susceptible de s'appliquer à un grand nombre d'entre elles ; en 1951, Nielsen [1] calcule l'expression de l'énergie de vibration-rotation jusqu'au deuxième ordre pour une molécule quelconque. Ce résultat, devenu classique, permet généralement bien d'interpréter la structure rotationnelle observée dans les spectres de vibration-rotation à moyenne résolution. Mais, pour interpréter correctement les spectres à haute et à très haute résolution apparus nombreux au cours des dix dernières années, il est nécessaire, la plupart du temps, de tenir compte d'effets qui interviendraient dans le développement de l'énergie à l'ordre 3, 4, voire même 6 pour certains spectres de rotation pure. C'est pour répondre à de tels besoins que, en 1956, M. Goldsmith, G. Amat & H. H. Nielsen [2] poursuivent le développement de l'hamiltonien de vibration-rotation jusqu'au quatrième ordre. Utilisant leurs résultats, S. Maes [3], en 1959, calcule les corrections du troisième ordre à l'énergie, puis, en 1960, Kurtz [4] donne l'expression, en fonction des nombres quantiques, de tous les éléments matriciels de l'hamiltonien du quatrième ordre.

Nous nous proposons ici de calculer la correction du quatrième ordre à l'énergie de vibration-rotation dans le cas particulier des molécules possédant un axe de symétrie ternaire, puis d'utiliser le développement complet de l'énergie jusqu'au quatrième ordre pour calculer les fréquences des transitions de vibration-rotation. Pour les transitions de rotation pure qui correspondent généralement à de faibles valeurs des nombres quantiques J et K, les fréquences seront données en tenant compte des corrections à l'énergie jusqu'au sixième ordre ; en effet, ces transitions s'effectuent au sein d'un même état vibrationnel et nous verrons que, dans ce cas, le terme principal du développement général de la fréquence de vibration-rotation est nul ; d'autre part, les fréquences de rotation pure peuvent être observées dans le domaine des microondes où la précision des mesures est plus grande que dans l'infrarouge.

En dehors des molécules linéaires, ce sont les molécules à axe de symétrie

ternaire qui ont jusqu'ici — et de beaucoup — suggéré le plus grand nombre de travaux expérimentaux à haute résolution ; c'est pourquoi nous avons choisi de les étudier ici.

Dans le *premier chapitre* de ce travail, nous rappellerons les grandes lignes du calcul de l'énergie de vibration-rotation des molécules polyatomiques [1, 2] en précisant bien les différents critères utilisés pour développer en série l'hamiltonien ; en particulier, nous verrons que le groupement des termes dans H correspond au cas où les nombres quantiques de rotation J et K sont grands (généralement de l'ordre de 30).

Pour l'étude des états à faible énergie de rotation (J et K petits), le groupement précédent ne correspond plus à l'ordre de grandeur vrai des termes rotationnels. Dans une étude générale sur les ordres de grandeur des éléments matriciels de H, Amat & Nielsen [5] ont montré qu'il est néanmoins commode d'utiliser le même développement quels que soient J et K, et de caractériser chaque élément matriciel de H par un indice de grandeur vrai dont la valeur est liée à celle de J et K.

Dans le *deuxième chapitre*, nous utiliserons ces résultats généraux pour discuter, dans le cas particulier des molécules possédant un axe de symétrie ternaire, l'ordre de grandeur des éléments matriciels de l'hamiltonien ; puis nous exprimerons toutes les contributions — diagonales et non diagonales — qui doivent figurer dans la matrice pour un calcul effectif de l'énergie de vibration-rotation jusqu'au quatrième ordre ; pour les faibles valeurs de J et K, nous exprimerons les contributions rotationnelles jusqu'au sixième ordre.

Dans le *troisième chapitre*, nous étudierons les propriétés de symétrie des fonctions d'onde. Le calcul des niveaux d'énergie et des fréquences des transitions avec une grande précision nous amènera à définir, pour les états de vibration-rotation, des types de symétrie appartenant au groupe complet de recouvrement de la molécule.

Dans le *quatrième chapitre*, les résultats précédents seront utilisés pour calculer l'expression générale de l'énergie de vibration-rotation pour l'état vibrationnel fondamental et les premiers états vibrationnels excités, susceptibles de donner des transitions observées expérimentalement.

Enfin, dans le *cinquième chapitre*, nous calculerons les fréquences des raies relatives à différentes transitions de vibration-rotation et de rotation pure, en utilisant le développement de l'énergie obtenu dans le chapitre IV. Ce calcul nous amènera à compléter les règles de sélection déjà existantes qui ne tiennent pas compte des dédoublements de niveaux qui apparaissent lorsqu'on introduit les corrections à l'énergie d'ordre supérieur à 2.

I. Principe du calcul de l'énergie de vibration-rotation

1. **Développement en série de l'hamiltonien.** — Le mouvement le plus général d'une molécule peut être décomposé en une translation et un mouvement des différentes particules — noyaux et électrons — par rapport au centre de gravité de la molécule. Seul ce dernier mouvement contribue aux effets spectroscopiques ; il est caractérisé par un hamiltonien H qui est une fonction compliquée des

coordonnées d'espace et de spin, des moments conjugués de toutes les particules en mouvement. On obtient les niveaux d'énergie en résolvant l'équation de Schrödinger

$$(1) \qquad (H - E)\,\psi = (T_e + T_n + \mathcal{V} - E)\,\psi = 0\,;$$

T_e et T_n sont les opérateurs associés à l'énergie cinétique des électrons et des noyaux ; la fonction $\mathcal{V}$ représente l'énergie potentielle due aux interactions entre électrons, entre noyaux et électrons, entre noyaux. L'équation (1) ne peut être résolue rigoureusement ; l'approximation de Born-Oppenheimer permet, dans de bonnes conditions, de séparer les variables électroniques et nucléaires [1] :

$$(2) \qquad (T_e + \mathcal{V} - E_e)\,\psi_e = 0\,,$$

$$(3) \qquad (T_n + E_e - E)\,\psi_n = 0\,.$$

L'équation (2) définit des états électroniques stationnaires dont l'énergie E_e contient les coordonnées des noyaux comme paramètres ; E_e constitue la fonction potentielle pour l'étude de la vibration-rotation dans l'état électronique ψ_e.

L'hamiltonien de vibration-rotation défini par l'équation (3) a été calculé par Darling & Dennison [6]. Il est une fonction des projections P_α du moment angulaire total sur des axes liés à la molécule, des coordonnées normales $Q_{s\sigma}$ qui sont des combinaisons linéaires des déplacements cartésiens pondérés $m_i^{1/2}\,\Delta\alpha_i$ des noyaux, des moments conjugués des coordonnées normales $p^*_{s\sigma}$. Notons qu'en toute rigueur l'hamiltonien dépend aussi des spins des noyaux et des interactions dues à leur moment magnétique et quadrupolaire électrique ; nous ne tiendrons pas compte de ces effets pour le calcul de l'énergie [2].

La résolution rigoureuse de l'équation (3) étant impossible, on est amené à développer en série l'hamiltonien du problème. Pour cela, on introduit les approximations suivantes.

a) On suppose que la fonction potentielle $E_e = V$ est développable en série à partir de la configuration d'équilibre des noyaux. Cette condition impose nécessairement que l'état électronique ψ_e soit stable et que les déplacements des noyaux restent petits au cours de la vibration ; en particulier, cette approxi-

[1] Rappelons que l'approximation de Born-Oppenheimer consiste à écrire dans l'équation (1) la fonction d'onde ψ sous la forme $\psi = \psi_e\,\psi_n$, où ψ_e est une fonction qui dépend des coordonnées des électrons et des noyaux, mais varie très peu avec les coordonnées de ces derniers ; ψ_n dépend seulement des coordonnées nucléaires. Lorsqu'on effectue la séparation des variables, il apparaît un terme résiduel U composé de dérivées partielles de la fonction électronique ψ_e par rapport aux coordonnées nucléaires. Ce terme, qui est petit, est remplacé dans l'équation par sa valeur moyenne $\overline{U}$ dans l'état ψ_e ; $\overline{U}$ apparaît alors dans l'équation (3) qui s'écrit, en toute rigueur, $(T_n + E_e + \overline{U} - E)\,\psi_n = 0$. Ce terme peut, par la suite, être inclus en partie dans le développement de T_n, en partie dans celui de E_e, où il modifie légèrement le coefficient de certains opérateurs ; c'est pourquoi nous ne l'avons pas indiqué explicitement dans l'équation (3). L'approximation de Born-Oppenheimer traduit le fait que le mouvement des électrons est beaucoup plus rapide que celui des noyaux ; elle n'est valable que pour des états électroniques ne présentant pas de dédoublement ou résonance dû au couplage entre un moment de nature électronique (orbital ou de spin) et un moment d'origine vibrationnelle ou rotationnelle. Cette condition est généralement réalisée lorsque la molécule se trouve dans l'état électronique fondamental.

[2] Les interactions dues aux spins nucléaires donnent lieu à des effets qui sont petits ; pour les étudier, il suffit d'introduire dans l'hamiltonien des termes supplémentaires d'interaction.

mation exclut l'étude des phénomènes d'inversion comme dans le cas de NH_3 [3]. La fonction potentielle, développée en fonction des coordonnées normales, s'écrit

$$V = \sum_{s\sigma} \lambda_s \frac{Q_{s\sigma}^2}{2} + \sum_{s\sigma} \sum_{\leqq s'\sigma'} \sum_{\leqq s''\sigma''} K_{s\sigma,s'\sigma',s''\sigma''}\, Q_{s\sigma}\, Q_{s'\sigma'}\, Q_{s''\sigma''} + \ldots$$

b) Nielsen a montré que la partie cinétique T_n de l'hamiltonien de vibration-rotation peut aussi être développée en série en fonction des coordonnées normales, à condition que ces dernières — donc les déplacements $\Delta\alpha_i$ des noyaux — soient petites par rapport à la racine carrée des moments d'inertie à l'équilibre $I^e_{\alpha\alpha}$. Cette condition n'est pas réalisée si la molécule possède un moment d'inertie très petit ou nul ; on montre que, dans le cas très important de la molécule linéaire ($I^e_{zz} = 0$), la méthode d'approximation décrite ici peut néanmoins être utilisée à condition d'introduire dans les calculs la relation de Sayvetz [7].

L'hamiltonien ainsi développé dépend des constantes suivantes :

moments principaux d'inertie à l'équilibre $I^e_{\alpha\alpha}$,

constantes de force du potentiel harmonique λ_s et anharmonique $K_{s\sigma,s'\sigma',s''\sigma''}$, $K_{s\sigma,s'\sigma',s''\sigma'',s'''\sigma'''}$, etc.,

constantes d'interaction entre la vibration et la rotation $\zeta^\alpha_{s\sigma,s'\sigma'}$ (coefficient de couplage de Coriolis), $a^{\alpha\beta}_{s\sigma}$ (coefficient de variation des moments et produits d'inertie avec les coordonnées normales).

c) Les différents termes de l'hamiltonien sont ensuite groupés suivant leur importance en hamiltoniens d'ordres 0, 1, 2, ...

$$H = H_0 + H_1 + H_2 + \ldots \tag{4}$$

L'hamiltonien d'ordre 0 est la somme des hamiltoniens du rotateur rigide et d'un ensemble d'oscillateurs harmoniques indépendants ; on peut l'écrire

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha \\ (\alpha=x,y,z)}} \frac{P_\alpha^2}{I^e_{\alpha\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{s\sigma} \hbar\, \lambda_s^{1/2} \left(q_{s\sigma}^2 + \frac{p_{s\sigma}^2}{\hbar^2} \right), \tag{5}$$

où $q_{s\sigma}$ représente la coordonnée normale sans dimension liée à $Q_{s\sigma}$ par la relation [4]

$$q_{s\sigma} = (\lambda_s/\hbar^2)^{1/4}\, Q_{s\sigma} ;$$

$p_{s\sigma} = -\mathbf{i}\,\hbar\,\partial/\partial q_{s\sigma}$ est le moment conjugué de la coordonnée $q_{s\sigma}$. Dans le cas particulier du rotateur symétrique ($I^e_{xx} = I^e_{yy}$), l'équation de Schrödinger d'ordre 0, $H_0\Psi_0 = E_0\,\Psi_0$, est soluble rigoureusement et H_0 a pour valeurs propres

$$E_0 = B_e^{xx}\, J\,(J+1) + (B_e^{zz} - B_e^{xx})\, K^2 + \sum_s \omega_s \left(v_s + \frac{g_s}{2} \right), \tag{6}$$

$$B_e^{\alpha\alpha} = h/8\,\pi^2\, c\, I^e_{\alpha\alpha}, \quad \lambda_s^{1/2} = 2\,\pi\, c\, \omega_s .$$

Si l'on tient compte du fait que, dans la plupart des molécules, les constantes

[3] La méthode de calcul des niveaux d'énergie utilisée dans ce travail n'est plus satisfaisante lorsque l'inversion est importante ; néanmoins, nous verrons dans le chapitre III qu'il est possible, lorsque cet effet est petit, d'établir, en utilisant les propriétés de symétrie des niveaux, une corrélation entre les états de vibration-rotation relatifs d'une part au cas où l'inversion est négligeable, d'autre part au cas où elle intervient, mais faiblement.

[4] Notons qu'en fonction des coordonnées $q_{s\sigma}$ le potentiel V s'écrit

$$V = \frac{h}{2} \sum_s \lambda_s^{1/2}\, q_{s\sigma}^2 + h\, c \sum_{s\sigma} \sum_{\leqq s'\sigma'} \sum_{\leqq s''\sigma''} k_{s\sigma,s'\sigma',s''\sigma''}\, q_{s\sigma}\, q_{s'\sigma'}\, q_{s''\sigma''} + \ldots$$

d'inertie $B_e^{\alpha\alpha}$ sont de l'ordre du cm^{-1} et les fréquences de vibration ω_s de l'ordre du millier de cm^{-1}, si d'autre part on se limite à l'étude des premiers états vibrationnels ($v_s \simeq 1$), le terme vibrationnel et le terme rotationnel, dans E_0, sont du même ordre de grandeur lorsque les nombres quantiques rotationnels J et K sont grands. Plus généralement, on montre que le groupement des termes dans le développement de H correspond au cas où J et K sont de l'ordre de 30. De plus, si on appelle γ le rapport d'un terme au précédent dans le développement (4), la valeur de γ est donnée par la relation suivante :

$$\gamma = H_{n+1}/H_n \simeq (B_e^{\alpha\alpha}/\omega_s)^{1/2} \simeq 1/30 . \qquad (7)$$

Cette valeur numérique de 30, qui sera utilisée dans la suite de ce travail, ne représente bien entendu qu'un ordre de grandeur et peut varier dans des proportions assez importantes suivant les molécules.

2. **Calcul des valeurs propres de** H. — La matrice énergie [H] est écrite en utilisant comme fonctions de base le système complet des fonctions propres Ψ_0 de l'hamiltonien d'ordre 0 défini ci-dessus. Les fonctions Ψ_0 sont caractérisées par les nombres quantiques rotationnels J, K, M et les nombres quantiques vibrationnels v_n, $v_{n'}$, ... relatifs aux vibrations non dégénérées, v_t, l_t, $v_{t'}$, $l_{t'}$, ... relatifs aux vibrations doublement dégénérées ; les molécules à symétrie axiale ne possèdent pas de vibration triplement dégénérée. En l'absence de champ extérieur à la molécule, la matrice [H] est diagonale par rapport aux nombres quantiques J et M ; la diagonalisation par rapport aux autres nombres quantiques s'effectue en deux étapes.

1. Diagonalisation de [H] *par rapport aux nombres quantiques* v_s. — En l'absence de résonances accidentelles, la contribution à l'énergie des éléments matriciels non diagonaux par rapport aux nombres quantiques v_s peut être calculée par perturbation ; la méthode utilisée par Shaffer, Nielsen & Thomas [8] consiste à faire subir à l'hamiltonien H des transformations de contact successives permettant de le diagonaliser progressivement par rapport à l'ensemble des nombres quantiques v_s :

$$H' = \boldsymbol{T}\, H\, \boldsymbol{T}^{-1} = H_0 + h_1' + h_2' + h_3' + \dots ,$$

$$H^+ = \mathcal{T}\, H'\, \mathcal{T}^{-1} = H_0 + h_1' + h_2^+ + h_3^+ + \dots$$

Dans l'hamiltonien deux fois transformé H^+, $H_0 + h_1' + h_2^+$ est diagonal par rapport à l'ensemble des nombres quantiques v_s ; les éléments de h_3^+ non diagonaux en v_s contribuent à l'énergie à partir du sixième ordre. Si on se limite à un calcul de l'énergie jusqu'au quatrième ordre, la matrice $[H^+]$, déjà diagonale par rapport à J et M, est aussi diagonalisée par rapport aux nombres quantiques v_s. Il suffit alors de conserver dans l'hamiltonien H^+ les termes qui sont de degré pair par rapport à l'ensemble des opérateurs vibrationnels $q_{s\sigma}$ et $p_{s\sigma}$, car seuls de tels opérateurs peuvent donner dans $[H^+]$ des éléments matriciels totalement diagonaux par rapport aux nombres quantiques v_s ; ces termes sont indiqués dans le tableau I sous une forme schématique qui met en évidence leur degré par rapport à l'ensemble des opérateurs rotationnels et vibrationnels (5) : la

(5) Notons que tous les termes de H et H^+ sont de degré pair par rapport à l'ensemble des opérateurs P_α et $p_{s\sigma}$.

TABLEAU I (6)

	0	2	4	6	8	10
H_0	$(0)Z\,r^2$	$+\ (0)Z\ \ P^2$				
h_1'		$(1)Z\,r^2\,P$				
h_2^+		$(2)Z\,r^4$	$+\ (2)Z^2\,P^2$	$+\ (2)Z\ \ P^4$		
h_3^+			$(3)Z\,r^4\,P$	$+\ (3)Z\,r^2\,P^3$		
h_4^+			$(4)Z\,r^6 + (4)Z\,r^2$	$+\ (4)Z\,r^4\,P^2 + (4)Z\ \ P^2$	$+\ (4)Z\,r^2\,P^4$	$+\ (4)Z\ \ P^6$
h_5^+				$(5)Z\,r^6\,P + (5)Z\,r^2\,P$	$+\ (5)Z\,r^4\,P^3$	$+\ (5)Z\,r^2\,P^5$
h_6^+				$(6)Z\,r^8 + (6)Z\,r^4$	$+\ (6)Z\,r^6\,P^2 + (6)Z\,r^2\,P^2$	$+\ (6)Z\,r^4\,P^4 + (6)Z\ \ P^4$
					...	...

(6) Les indices figurant en haut du tableau indiquent l'ordre de grandeur des termes lorsque les nombres quantiques rotationnels J et K sont de l'ordre de 1.

lettre P représente indifféremment l'un des opérateurs P_x, P_y ou P_z, la lettre r l'un des opérateurs $q_{s\sigma}$, $q_{s'\sigma'}$, ... ou $p_{s\sigma}$, $p_{s'\sigma'}$, ... ; toutes les sommations sur les indices rotationnels (x, y, z) et vibrationnels (s, σ) sont omises. Pour le calcul des fréquences des transitions de rotation pure, où nous voulons introduire les corrections du sixième ordre à l'énergie, l'approximation précédente peut paraître insuffisante ; toutefois, nous verrons plus loin que, lorsque les nombres J et K sont petits, les éléments matriciels de h_3^+, non diagonaux par rapport aux nombres quantiques v_s, ne peuvent contribuer à l'énergie au sixième ordre que s'ils sont purement vibrationnels ; mais la correction à l'énergie due à de tels éléments ne dépend jamais du nombre quantique rotationnel J, donc ne nous intéresse pas pour le calcul des fréquences de rotation pure. Dans ces conditions, nous pouvons encore utiliser le développement de $[H^+]$, écrit dans le tableau I.

2. Diagonalisation de la matrice $[H^+]$ *par rapport aux autres nombres quantiques* K, l_t, $l_{t'}$, ... — Pour obtenir l'énergie, il reste à diagonaliser $[H^+]$ par rapport aux nombres quantiques K, l_t, $l_{t'}$, ... Pour cela, nous utiliserons une méthode générale qui comporte trois étapes :

étude de l'ordre de grandeur des éléments diagonaux et non diagonaux (7) de $[H^+]$ afin d'éliminer ceux qui contribuent à l'énergie à un ordre effectif supérieur à 4 (6 pour J et K petits) ;

(7) Précisons que de tels éléments sont non diagonaux par rapport aux nombres quantiques K, l_t, $l_{t'}$, ... mais toujours diagonaux en v_s.

utilisation des propriétés de symétrie des fonctions de base Ψ'_0 pour obtenir la matrice $[H^+]$ sous une forme complètement réduite ;

diagonalisation et formulation générale de l'énergie.

Avant d'appliquer cette méthode au calcul de l'énergie des molécules à axe de symétrie ternaire, nous allons rappeler les résultats de la discussion générale sur les ordres de grandeur, développée par G. Amat & H. H. Nielsen [5]. Nous exposerons ces résultats en fonction de l'étude des éléments matriciels de $[H^+]$ qui nous intéresse ici ; en fait, ils sont applicables, sans distinction, aux éléments de $[H]$, $[H']$, $[H^+]$, ...

3. **Etude générale de l'ordre de grandeur des éléments matriciels de $[H^+]$; discussion de G. Amat & H. H. Nielsen** [5]. — Nous avons vu, dans le paragraphe I.1, que le groupement des termes dans le développement de H ou H^+ correspond généralement au cas où les nombres quantiques rotationnels sont de l'ordre de 30. En fait, les transitions étudiées dans les spectres de vibration-rotation et rotation pure des molécules polyatomiques correspondent souvent à des valeurs beaucoup plus faibles de J et K. Si, par exemple, J et K deviennent de l'ordre de 1, on peut alors, en examinant les expressions (5), (6) et (7), montrer que l'opérateur rotationnel en P^2, qui figure dans l'hamiltonien H_0, devient du deuxième ordre et que, d'une façon générale, tous les opérateurs rotationnels peuvent être décalés, dans le développement de H^+, vers des ordres supérieurs. Dans le tableau I, le classement des termes par colonnes indique l'ordre de grandeur des différents opérateurs de H^+ lorsque les nombres quantiques J et K sont petits ; on y remarque, en particulier, qu'il n'y a pas de décalage pour les opérateurs purement vibrationnels et que celui des termes rotationnels est d'autant plus important que ceux-ci sont de degré plus élevé par rapport aux opérateurs P.

Par ailleurs, pour grouper les termes dans le développement de H^+, il a été admis que les opérateurs vibrationnels sont équivalents en grandeur à $\hbar\, v_s$, les opérateurs rotationnels P à $\hbar$ J ou $\hbar$ K, ce qui revient à classer chaque opérateur O suivant la valeur de ses éléments matriciels diagonaux. Les éléments non diagonaux de O, qui ne dépendent pas de la même façon des nombres quantiques, n'ont pas nécessairement le même ordre de grandeur que les éléments diagonaux ; en effet, soit un opérateur quelconque, ${}_{(2)}Z\, r^2\, P^2$ de h_2^+ par exemple ; ses éléments diagonaux s'écrivent

$$(8)\qquad (K, l_t, \ldots \mid {}_{(2)}Z\, r^2\, P^2 \mid K, l_t, \ldots) = \\ = -\sum_s \alpha_s^x \left(v_s + \frac{g_s}{2}\right) J(J+1) - \sum_s (\alpha_s^z - \alpha_s^x) \left(v_s + \frac{g_s}{2}\right) K^2 .$$

Les éléments non diagonaux de résonance du type l, qui proviennent du même opérateur, ont pour expression

$$(9)\qquad (K, l_t, \ldots \mid {}_{(2)}Z\, r^2\, P^2 \mid K \pm 2, l_t \pm 2, \ldots) = \\ = q_0^t \sqrt{(v_t \mp l_t)(v_t \pm l_t + 2)}\, \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)}\, \sqrt{J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)}$$

Si les nombres quantiques sont petits, ce qui est le cas pour les nombres vibrationnels, et pour les nombres rotationnels quand J et K sont de l'ordre de 1, on peut considérer que les expressions (8) et (9) sont du même ordre de grandeur ; mais, si J et K sont tous les deux grands, les deux dernières racines carrées,

dans (9), deviennent équivalentes à $\sqrt{J}$; l'élément non diagonal devient alors proportionnel à J, et non pas à J^2 comme l'élément diagonal, et l'indice qui caractérise son ordre de grandeur est augmenté d'une unité.

Tenant compte des considérations précédentes, G. Amat & H. H. Nielsen ont étudié l'ordre effectif des éléments matriciels de $[H^+]$ et de leur contribution à l'énergie, en fonction de la valeur des nombres quantiques rotationnels et de la forme des éléments (8). Ils distinguent trois cas pour les valeurs des nombres quantiques rotationnels J et K :

a) $J \simeq 30$, $K \simeq 30$;
b) $J \simeq 30$, $K \simeq 1$;
c) $J \simeq 1$, $K \simeq 1$.

Cette division définit dans les spectres de vibration-rotation trois types de niveaux rotationnels qui seront étudiés séparément.

A) Indice de grandeur vrai n. — Chaque élément matriciel diagonal ou non diagonal est caractérisé par un indice de grandeur vrai n qui tient compte : *a*) de la valeur de J et K, *b*) de la forme de l'élément matriciel.

L'indice vrai n d'un élément quelconque $(K, l_t, \ldots \mid O \mid K', l_t', \ldots)$ est calculé à partir de l'indice m de l'hamiltonien h_m^+ qui, dans le développement de H^+, contient l'opérateur O. Les résultats obtenus par les auteurs sont rappelés dans le tableau II pour les contributions diagonales, dans le tableau III pour les contributions non diagonales.

Tableau II (9). — *Contributions diagonales de* $[H^+]$
$(K, l_t, \ldots \mid O \mid K, l_t, \ldots)$

$J \simeq K \simeq 30$	$n = m$	
$J \simeq 30$, $K \simeq 1$	$n = m$	si j est pair
	$n = m + 1$	si j est impair
$J \simeq K \simeq 1$	$n = m + j$	

Tableau III (9). — *Contributions non diagonales de* $[H^+]$
$(K, l_t, \ldots \mid O \mid K + \Delta K, l_t + \Delta l_t, \ldots)$

$J \simeq K \simeq 30$	$n = m + \lvert \frac{1}{2} \Delta K \rvert$	
$J \simeq 30$, $K \simeq 1$	$n = m$	si $\lvert \Delta K \rvert$ est pair
	$n = m + 1$	si $\lvert \Delta K \rvert$ est impair
$J \simeq K \simeq 1$	$n = m + j$	

On remarque, d'après ces tableaux, que pour les faibles valeurs des nombres quantiques J et K, l'indice n d'un élément matriciel de $[H^+]$ — diagonal ou non diagonal — est égal à $m + j$; de là il résulte que les éléments matriciels de h_6^+, ainsi d'ailleurs que les éléments de h_3^- non diagonaux par rapport aux nombres v_s, donnent une contribution effective du sixième ordre lorsqu'ils proviennent d'opérateurs purement vibrationnels, mais seulement du septième ordre s'ils proviennent de termes de degré 1 par rapport à l'opérateur P, etc. ; d'autre part, parmi les termes de h_5^+ qui sont tous de degré impair par rapport à l'opérateur P, seuls donnent une contribution à l'ordre 6 les termes qui sont de degré 1 par rapport à P.

B) Ordre de la contribution a l'énergie ; indice k. — La contribution

(8) Pour un exposé détaillé de la discussion, voir la référence [5].
(9) j représente le degré de l'opérateur O par rapport aux opérateurs rotationnels P.

à l'énergie d'un élément matriciel diagonal est égale à l'élément lui-même ; l'ordre de la contribution k est alors égal à l'indice de grandeur vrai n de l'élément donné par le tableau II.

Pour déterminer l'ordre de contribution à l'énergie des éléments matriciels non diagonaux, on est amené à considérer pour chaque élément $(K, l_t, ... \mid O \mid K', l'_t, ...)$, outre son indice n, les deux paramètres suivants :

a) l'indice de grandeur p de la différence

$$(10) \qquad (K, l_t, ... \mid H^+ \mid K, l_t, ...) - (K', l'_t, ... \mid H^+ \mid K', l'_t, ...)$$

qui représente l'intervalle entre les deux niveaux couplés par l'élément matriciel,

b) l'indice de grandeur n′ de l'élément $(K, l_t, ... \mid O' \mid K', l'_t, ...)$ qui constitue la partie principale dans le développement de l'élément de matrice $(K, l_t, ... \mid H^+ \mid K', l'_t, ...)$ où figure l'élément considéré :

$$(11) \quad (K, l_t, ... \mid H^+ \mid K', l'_t, ...) = (K, l_t, ... \mid O' + ... + O + ... \mid K', l'_t, ...) ;$$

l'indice n′ est toujours inférieur ou égal à n ($n' \leqq n$).

Si l'élément matriciel d'indice n est caractérisé par un indice n′ tel que $n' \leqq p$, il contribue à l'énergie par résonance forte ; l'indice k donnant son ordre de contribution à l'énergie est alors $k = n$.

Si l'élément matriciel d'indice n est caractérisé par un indice n′ tel que $n' > p$, il contribue par résonance faible si les niveaux qu'il couple ne sont pas liés indirectement par une résonance forte ; l'ordre de contribution à l'énergie est, dans ce cas, $k = n + n' - p$.

Enfin, si l'élément matriciel, bien que caractérisé par $n' > p$, couple des niveaux liés par une résonance forte, on montre qu'il contribue à l'énergie avec un indice $k = n$ [10].

Nous serons amenée à distinguer, dans la suite de ce travail, trois types de résonances fortes, liées aux valeurs de p et de n′ :

les résonances fortes d'ordre 2, dues aux éléments matriciels caractérisés par un indice $n' = p = 2$;

[10] Lorsque la matrice $[H^+]$ comporte un ou plusieurs éléments de résonance forte ($n' \leqq p$), la méthode de diagonalisation habituellement utilisée comporte une étape qui consiste à former des sous-matrices de résonance qui contiennent tous les termes de résonance forte. Lorsque ces matrices de résonance sont de degré égal ou supérieur à 3, elles peuvent comporter, outre les termes précédents, certains des éléments qui sont caractérisés par $n' > p$; ces derniers contribuent alors à l'énergie à l'ordre $k = n$, comme les éléments $n' \leqq p$.

Considérons comme exemple la matrice de résonance de degré 3 représentée ci-contre, où les indices 0, 1 et 2 indiquent l'ordre de grandeur des différents éléments. La différence des éléments diagonaux est caractérisée par un indice $p = 1$; les éléments B_1 et B'_1 contribuent à l'énergie par résonance forte ($n = p = 1$) ; l'élément C_2, bien que caractérisé par un indice $n = 2 > p$, contribue à l'énergie à l'ordre 2 ($k = n$).

$A_0 + A_1$	B_1	C_2
B_1	$A_0 + A'_1$	B'_1
C_2	B'_1	$A_0 + A''_1$

Si, dans une matrice de résonance, les différents éléments de résonance forte sont de la forme $(K, l_t, ... \mid K \pm a, l_t \pm b, ...)$, $(K, l_t, ... \mid K \pm a', l_t \pm b', ...)$ ... , tous les éléments qui, bien que caractérisés par un indice $n' > p$, vont contribuer à l'énergie avec l'indice $k = n$, sont de la forme $(K, l_t, ... \mid K \pm [a\,p + a'\,p' + ...], l_t \pm [b\,p + b'\,p' + ...], ...)$, où p, p′, ... prennent indépendamment les valeurs ± 1, ± 2, ± 3, ...

les dédoublements et les résonances essentielles accidentellement fortes, qui sont définis dans le paragraphe suivant.

C) Valeur de l'indice p. — L'indice p caractérise l'ordre de grandeur de la différence (10) qui est, en première approximation, une fonction linéaire des nombres quantiques K, l_t, ... et dépend de la valeur des sauts quantiques $\Delta K = K' - K$, $\Delta l_t = l'_t - l_t$, ...

Pour des états vibrationnels caractérisés par de faibles valeurs des nombres quantiques v_n et v_t, G. Amat & H. H. Nielsen montrent que l'on a, en général,

(12) $\qquad p = 1 \quad \text{si} \quad K \simeq 30\,, \qquad p = 2 \quad \text{si} \quad K \simeq 1\,.$

Ces ordres de grandeur ne tiennent pas compte de cas particuliers néanmoins importants où les valeurs données par (12) ne sont pas correctes.

a) *Dédoublement* ; $p = \infty$. — Si l'élément matriciel couple les deux états K, l_t, ... et $K' = -K$, $l'_t = -l_t$, ..., la différence (10) est nulle et p infini quel que soit l'élément matriciel de couplage ; on a alors $n' < p$. Le dédoublement se produit lorsque

(13) $\qquad \Delta K = -2K\,, \qquad \Delta l_t = -2 l_t, \ldots$

à condition donc que ΔK soit pair. Les termes rotationnels de H^+ qui figurent dans le tableau I étant au plus de degré 6 en P, nous ne pourrons observer de dédoublement que pour des niveaux caractérisés par $|K| \leqq 3$.

b) *Résonance essentielle accidentellement forte* ; p *localement très grand.* — Il peut arriver que, du fait de la valeur particulière des constantes moléculaires, la différence (10) devienne très petite pour certaines valeurs de K ; en effet, la valeur de K qui annule l'expression (10) définit une région (pouvant éventuellement couvrir plusieurs valeurs du nombre quantique K) où p devient très grand. D'autre part, nous verrons plus loin que, dans certains cas, il existe des relations entre constantes moléculaires qui rendent la différence (10) très petite quel que soit K. Un élément matriciel caractérisé par l'indice n, contribuant normalement à l'énergie par résonance faible, peut toujours, à priori, donner lieu, pour une molécule particulière ou dans une région très limitée de valeurs de K, à une résonance accidentellement forte ; il suffit pour cela que l'indice p devienne plus grand que n'.

II. Contributions à la matrice $[H^+]$ lorsque la molécule possède un axe de symétrie ternaire

Nous allons maintenant étudier la matrice $[H^+]$ dans le cas particulier où la molécule possède un axe de symétrie ternaire. Dans ce chapitre, nous déterminerons toutes les contributions — diagonales et non diagonales — qui doivent figurer dans la matrice $[H^+]$ pour le calcul de l'énergie jusqu'à l'ordre 4, ainsi que les contributions rotationnelles jusqu'à l'ordre 6 lorsque J et K sont petits.

1. **Eléments matriciels non nuls.** — *1. Eléments diagonaux.* — Tous les termes de H_0, h'_1, h^+_2, ... qui figurent dans le tableau I donnent des contributions totalement diagonales à la matrice $[H^+]$.

2. Eléments non diagonaux. — Des considérations de théorie des groupes permettent, sans les calculer, de montrer que certains éléments non diagonaux de $[H^+]$ sont nuls, compte tenu des propriétés de symétrie de la molécule ; G. Amat [9] a ainsi établi une règle générale permettant de déterminer la forme des éléments non nuls en fonction du type de symétrie de la molécule.

Appliquée au cas des molécules à axe de symétrie ternaire, cette règle donne la condition nécessaire suivante pour qu'un élément matriciel de $[H^+]$ caractérisé par les sauts quantiques ΔK, Δl_t, $\Delta l_{t'}$, ... soit différent de 0 :

$$(14) \qquad -\Delta K + \sum_t \Delta l_t = 3p \qquad (p = 0, \pm 1, \pm 2, ...) .$$

Notons que les éléments matriciels de $[H^+]$ sont nécessairement caractérisés par des valeurs paires des sauts quantiques vibrationnels Δl_t, $\Delta l_{t'}$, ... puisqu'ils sont diagonaux par rapport à tous les nombres quantiques v_s.

2. **Calcul des indices n et k caractérisant les éléments matriciels de $[H^+]$.** — Utilisant les résultats généraux exposés dans le paragraphe I.3, nous avons calculé les indices n et k, définissant respectivement l'ordre de grandeur vrai et l'ordre de contribution à l'énergie, des éléments matriciels non nuls de $[H^+]$.

Pour les contributions diagonales, ces indices figurent dans le tableau IV ; leur valeur, calculée à partir du tableau II, est indiquée successivement dans les trois cas : $J \simeq K \simeq 30$; $J \simeq 30$, $K \simeq 1$; $J \simeq K \simeq 1$. Les contributions vibrationnelles sont indiquées jusqu'à l'ordre 4 dans les trois cas, les contributions rotationnelles jusqu'à l'ordre 4 pour J grand, jusqu'à l'ordre 6 pour J et K petits.

Tableau IV. — *Contributions diagonales à la matrice* $[H^+]$

Opérateur		k = n		
		$J \simeq 30$, $K \simeq 30$	$J \simeq 30$, $K \simeq 1$	$J \simeq 1$, $K \simeq 1$
H_0	r^2	0	0	0
	P^2	0	0	2
h_1'	$r^2 P$	1	2	2
h_2^+	r^4	2	2	2
	$r^2 P^2$	2	2	4
	P^4	2	2	6
h_3^+	$r^4 P$	3	4	4
	$r^2 P^3$	3	4	6
h_4^+	r^6	4	4	4
	r^2	4	4	4
	$r^4 P^2$	4	4	6
	P^2	4	4	6
	$r^2 P^4$	4	4	
	P^6	4	4	
h_5^+	$r^4 P$			6
	$r^2 P$			6

Les indices n et k des contributions non diagonales figurent dans le tableau V. L'indice n est calculé sans difficulté à partir du tableau III. Un élément est aussi affecté d'un indice n′ lorsqu'il existe un élément plus important caractérisé par les mêmes sauts quantiques ; n′ donne alors l'indice de grandeur vrai de ce dernier.

Pour le calcul de k, il faut tenir compte des différents types possibles de contribution à l'énergie.

a) Lorsque $J \simeq 30$, $K \simeq 30$, cas où l'indice p est généralement égal à 1, tous les éléments figurant dans le tableau V sont caractérisés par une valeur de l'in-

TABLEAU V. — *Contributions non diagonales à la matrice* $[H^+]$

				J ≃ 30, K ≃ 30				J ≃ 30, K ≃ 1					J ≃ 1, K ≃ 1				
				n	n′	k		n	n′	k			n	n′	k		
						Rf	RAF			Déd	RF_2	Rf	RAF			Déd	RF_2	Rf	RAF
h_2^+	r^4	$l_t\ l_{t'}$	$l_t \pm 2\,l_{t'} \mp 2$	2		3	2 (11)	2		2	2	—	—	2		2	2	—	
	$r^2\,P^2$	K l_t	$K \pm 1\,l_t \mp 2$	2,5		4	2,5	3		—	—	4	3	4		—	—	6	4
		K l_t	$K \pm 2\,l_t \pm 2$	3			3	2		2	2	—	—	4		4	—	6	4
	P^4	K	$K \pm 3$	3,5			3,5 (12)	3		—	—	4	3 (12)	6		—	—		6 (12)
h_3^+	$r^4\,P$	K l_t	$K \pm 1\,l_t \mp 2$	3,5	2,5		3,5	3	3	—	—	4	3	4	4	—	—	6	4
	$r^2\,P^3$	K	$K \pm 3$	4,5	3,5		4,5 (12)	3	3	—	—	4	3 (12)	6		—	—		6 (12)
h_4^+	r^6	l_t	$l_t \pm 6$	4			—	4		4	—		—	4		4	—	6	—
		$l_t\ l_{t'}$	$l_t \mp 2\,l_{t'} \mp 2$	4	2		4 (11)	4	2	4	4	—	—	4	2	4	4	—	—
		$l_t\ l_{t'}$	$l_t \pm 2\,l_{t'} \pm 4$	4			4 (13)	4		4	—		4	4		4	—	6	4
		$l_t\ l_{t'}\ l_{t''}$	$l_t \pm 2\,l_{t'} \pm 2\,l_{t''} \pm 2$	4			4 (14)	4		4	—		4	4		4	—	6	4
	$r^4\,P^2$	K l_t	$K \pm 1\,l_t \mp 2$	4,5	2,5		4,5							6	4	—	—		6
		K l_t	$K \pm 1\,l_t \pm 4$	4,5			4,5							6		—	—		6
		K l_t	$K \pm 2\,l_t \pm 2$					4	2	4	4	—	—	6	4	6	—		6
		K l_t	$K \pm 2\,l_t \mp 4$					4		4	—		4	6		6	—		6
		K $l_t\ l_{t'}$	$K \pm 1\,l_t \pm 2\,l_{t'} \pm 2$	4,5			4,5							6		—	—		6
		K $l_t\ l_{t'}$	$K \pm 2\,l_t \mp 2\,l_{t'} \mp 2$					4		4	—		4	6		6	—		6
		$l_t\ l_{t'}$	$l_t \pm 2\,l_{t'} \mp 2$	4	2		4 (11)	4	2	4	4	—	—	6	2	6	6	—	—
	$r^2\,P^4$	K l_t	$K \pm 1\,l_t \mp 2$	4,5	2,5		4,5												
		K l_t	$K \pm 2\,l_t \pm 2$					4	2	4	4	—	—						
		K l_t	$K \pm 4\,l_t \mp 2$					4		4	—		4						
		.....																	
	P^6	K	$K \pm 6$					4		4	—		4 (12)						
		.....																	
h_5^+	$r^6\,P$	K l_t	$K \pm 1\,l_t \mp 2$											6	4	—	—		6
		K l_t	$K \pm 1\,l_t \pm 4$											6		—	—		6
		K $l_t\ l_{t'}$	$K \pm 1\,l_t \pm 2\,l_{t'} \pm 2$											6		—	—		6
		$l_t\ l_{t'}$	$l_t \pm 2\,l_{t'} \mp 2$											6	2	6	6	—	—
	.....																		

(11) Si $\zeta_t^z - \zeta_{t'}^z \simeq 0$, il y a résonance accidentellement forte (RAF) quel que soit K.

(12) Il ne peut y avoir résonance accidentellement forte (RAF) que si au moins un $l_t \neq 0$ (on suppose $B_e^{zz} \neq B_e^{xx}$).

(13) Si $\zeta_t^z + 2\,\zeta_{t'}^z \simeq 0$, il y a résonance accidentellement forte (RAF) quel que soit K.

(14) Si $\zeta_t^z + \zeta_{t'}^z + \zeta_{t''}^z \simeq 0$, il y a résonance accidentellement forte (RAF) quel que soit K.

dice n′ (ou n si n′ = n) supérieure ou égale à 2, ils contribuent donc généralement à l'énergie par résonance faible ; l'indice k est dans ce cas égal à k = n + n′ — p et sa valeur est indiquée pour les différents éléments dans la colonne notée Rf.

Lorsque ces éléments donnent lieu à une résonance accidentellement forte, la valeur de l'indice k, alors égale à celle de n, est indiquée dans la colonne notée RAF ; si cette situation peut se produire par suite d'une relation entre paramètres moléculaires, indépendante de K, la relation est indiquée en bas du tableau.

Notons que, pour les grandes valeurs de K, il n'y a pas à considérer le dédoublement.

b) Lorsque K est de l'ordre de 1 (J ≃ 30 ou J ≃ 1), p est généralement égal à 2 et il y a quatre formes de contribution à considérer pour les éléments matriciels :

les éléments caractérisés par ΔK pair peuvent donner lieu à un dédoublement ; la valeur correspondante de l'indice k, égale à n, est notée dans la colonne Déd ;

les éléments caractérisés par un indice n′ égal à 2 donnent lieu, pour toutes les valeurs de K, à une résonance forte appelée par G. Amat & H. H. Nielsen [5] résonance forte d'ordre 2 ; l'indice k, égal à n, est alors indiqué dans la colonne notée RF_2 ;

tous les éléments matriciels, qui ont un indice n′ (ou n si n′ = n) supérieur à 2, contribuent à l'énergie, en principe par résonance faible ([15]), à l'ordre k = n + n′ — 2, mais peuvent également donner lieu à une résonance accidentellement forte ; les valeurs de k correspondantes sont notées dans les colonnes Rf et RAF.

Le tableau V contient les contributions vibrationnelles jusqu'à l'ordre 4 (n ≦ 4), les contributions rotationnelles jusqu'à l'ordre 4 pour J grand, 6 pour J petit ; la valeur de l'indice k de ces contributions est notée lorsqu'elle est inférieure ou égale à 4 pour J grand, 6 pour J petit.

3. **Expression des différentes contributions en fonction des nombres quantiques.** — Les éléments matriciels qui figurent dans les tableaux IV et V ont été calculés par divers auteurs : les éléments de h_2^+ par M^me^ M.-L. Grenier-Besson [10, 11], G. Amat & L. Henry [12], ceux de h_3^+ par S. Maes [3], ceux de h_4^+ par S. K. Kurtz [4] ; ils s'expriment en fonction de tous les nombres quantiques et de coefficients qui, pour les éléments de h_3^+ et h_4^+, dépendent de façon très compliquée des paramètres moléculaires ; nous représenterons ces coefficients par des lettres affectées éventuellement d'indices ([16]).

([15]) On montre, à partir des résultats contenus dans la note ([10]), qu'il n'existe pas, dans le tableau V, d'élément matriciel caractérisé par n′ > p, qui contribue à l'énergie avec l'indice k = n.

([16]) Lorsqu'il existe pour représenter les coefficients une notation adoptée par la plupart des auteurs, nous l'utiliserons également ; c'est le cas pour les éléments diagonaux et quelques éléments non diagonaux de h_2^+. Pour les autres éléments matriciels, nous avons généralisé la nomenclature introduite par Kurtz [4] pour les éléments de h_4^+ ; les coefficients des éléments vibrationnels et rotationnels de h_2^+ seront représentés respectivement par les lettres *r* et *q*, ceux des éléments rotationnels de h_3^+ par la lettre *d*, ceux des éléments rotationnels et purement vibrationnels de h_4^+ respectivement par *f* et *g*, enfin les coefficients rotationnels de h_5^+ par la lettre *k* ; en indice de la lettre sont indiquées successivement : pour les éléments rotationnels les valeurs absolues de ΔK, Δl_t, $\Delta l_{t'}$, ..., pour les éléments purement vibrationnels les valeurs absolues de Δl_t, $\Delta l_{t'}$, ...

1. Contributions diagonales. — Le tableau VI donne pour les trois cas $J \simeq K \simeq 30$; $J \simeq 30$, $K \simeq 1$; $J \simeq K \simeq 1$ l'expression de toutes les contributions diagonales vibrationnelles et rotationnelles jusqu'au quatrième ordre, ainsi que, pour les faibles valeurs de J et K les contributions diagonales rotationnelles du sixième ordre ; les différentes contributions sont groupées sous la forme la

TABLEAU VI. — *Contribution diagonale à l'énergie*

	$J \simeq 30$, $K \simeq 30$			$J \simeq 30$, $K \simeq 1$			$J \simeq 1$, $K \simeq 1$		
	a	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*	*a*	*b*	*c*
E_v/hc	0	2	4	0	2	4	0	2	4
$+ B_v^{xx} J(J+1)$	0	2	4	0	2	4	2	4	6
$+ (B_v^{zz} - B_v^{xx}) K^2$	0	2	4	2	4		2	4	6
$- D_v^J J^2 (J+1)^2$	2	4		2	4		6		
$- D_v^{JK} J(J+1) K^2$	2	4		4			6		
$- D_v^K K^4$	2	4					6		
$+ H^J J^3 (J+1)^3$	4			4					
$+ H^{JJK} J^2 (J+1)^2 K^2$	4								
$+ H^{JKK} J(J+1) K^4$	4								
$+ H^K K^6$	4								
$- 2 \sum_t (\zeta_t B^{zz})_v K l_t$	1	3		2	4		2	4	6
$+ \sum_t \eta_t^J J(J+1) K l_t$	3			4			6		
$+ \sum_t \eta_t^K K^3 l_t$	3						6		

mieux adaptée à l'étude de la structure rotationnelle des bandes de vibration-rotation, c'est-à-dire un développement en série en fonction des nombres quantiques rotationnels J et K ; les coefficients des différents termes comprennent une partie constante, notée *a* et, éventuellement, des termes correctifs *b*, *c* qui dépendent seulement des nombres quantiques vibrationnels ; les parties *a*, *b*, *c*, ... apportent une contribution à des ordres de grandeur différents qui sont notés dans les colonnes correspondantes *a*, *b*, *c* du tableau VI ; l'expression développée des coefficients est donnée dans le tableau VII.

2. Contributions diagonales et non diagonales en l'absence de résonances accidentellement fortes. — Nous avons établi dans chacun des trois cas $J \simeq K \simeq 30$ (tableau VIII) ; $J \simeq 30$, $K \simeq 1$ (tableau IX) ; $J \simeq K \simeq 1$ (tableau X) le tableau

TABLEAU VII. — *Coefficients entrant dans les expressions de l'énergie et des fréquences* [17]

$\frac{E_v}{hc}$	(a)	$\sum_s \omega_s \left(v_s + \frac{g_s}{2}\right)$
	(b)	$\sum_{\substack{ss' \\ s \leqq s'}} x_{ss'} \left(v_s + \frac{g_s}{2}\right)\left(v_{s'} + \frac{g_{s'}}{2}\right) + \sum_{\substack{t,t' \\ t \leqq t'}} x_{l_t l_{t'}} l_t l_{t'}$
	(c)	$\sum_{\substack{ss's'' \\ s \leqq s' \leqq s''}} y_{ss's''} \left(v_s + \frac{g_s}{2}\right)\left(v_{s'} + \frac{g_{s'}}{2}\right)\left(v_{s''} + \frac{g_{s''}}{2}\right) + \sum_{\substack{s,t,t' \\ t \leqq t'}} y_{s l_t l_{t'}} \left(v_s + \frac{g_s}{2}\right) l_t l_{t'} + \sum_s \Delta\omega_s \left(v_s + \frac{g_s}{2}\right)$
B_v^{ii} (i = x, y, z)	(a)	B_e^{ii}
	(b)	$-\sum_s \alpha_s^i \left(v_s + \frac{g_s}{2}\right)$
	(c)	$\sum_{\substack{ss' \\ s \leqq s'}} \gamma_{ss'}^i \left(v_s + \frac{g_s}{2}\right)\left(v_{s'} + \frac{g_{s'}}{2}\right) + \sum_{\substack{t,t' \\ t \leqq t'}} \gamma_{l_t l_{t'}}^i l_t l_{t'} + \Delta B_e^{ii}$ [18]
D_v^i (i = J, J K, K)	(a)	D_e^i
	(b)	$\sum_s \beta_s^i \left(v_s + \frac{g_s}{2}\right)$
$(\zeta_t B^{zz})_v$	(a)	$\zeta_t^z B_e^{zz}$
	(b)	$-\frac{1}{2}\sum_s \eta_{ts} \left(v_s + \frac{g_s}{2}\right)$
	(c)	$-\sum_{\substack{ss' \\ s \leqq s'}} \xi_{ss'}^t \left(v_s + \frac{g_s}{2}\right)\left(v_{s'} + \frac{g_{s'}}{2}\right) - \sum_{\substack{t',t'' \\ t \leqq t' \leqq t''}} \xi_{l_{t'} l_{t''}}^t l_{t'} l_{t''} + \Delta(\zeta_t^z B_e^{zz})$ [19]
q_{eff}^t	(a)	q_0^t
	(b)	$\sum_s f_{22}^{t,s} \left(v_s + \frac{g_s}{2}\right)$
$r_{eff}^{tt'}$	(a)	$r_0^{tt'}$
	(b)	$\sum_s g_{22}^{tt',s} \left(v_s + \frac{g_s}{2}\right)$

[17] L'indice s caractérise une vibration quelconque, non dégénérée ou doublement dégénérée. L'indice t caractérise une vibration doublement dégénérée.

[18] Cette constante est la somme de trois coefficients provenant des termes P^4 de h_2' [coefficient du terme en J (J + 1) ou K^2 dans l'expression de l'élément matriciel diagonal], P^2 et $r^4 P^2$ de h_4^+.

[19] Cette constante est la somme de deux coefficients provenant des termes $r^2 P^3$ de h_3' (coefficient noté η_t dans la référence [3]) et $r^2 P$ de h_5^+.

TABLEAU VIII ([20]). J ≃ 30, K ≃ 30

Eléments matriciels		Nature de leur contribution à l'énergie	Origine des éléments et ordre de leur contribution à l'énergie					$v_t = 0$	$v_t = 1$	$v_t = 2$	$v_t = 3$	$v_t - v_t' = 1$
			0	1	2	3	4					
$(- \mid -)$	$E_v/h\,c$	diag	$a\,(H_0 \mid r^2)$		$b\,(h_2^+ \mid r^4)$		$c\,(h_4^+ \mid r^6, r^2)$	.	.	.	.	.
$(- \mid -)$	$B_v^{xx}\,J\,(J+1) + (B_v^{zz} - B_v^{xx})\,K^2$	diag	$a\,(H_0 \mid P^2)$		$b\,(h_2^+ \mid r^2\,P^2)$		$c\,(h_2^+ \mid P^4\,;\ h_4^+ \mid r^4\,P^2, P^2)$	.	.	.	.	.
$(- \mid -)$	$-D_v^J\,J^2\,(J+1)^2 - D_v^{JK}\,J\,(J+1)\,K^2 - D_v^K\,K^4$	diag			$a\,(h_2^+ \mid P^4)$		$b\,(h_4^+ \mid r^2\,P^4)$	.	.	.	.	.
$(- \mid -)$	$H^J\,J^3\,(J+1)^3 + H^{JJK}\,J^2\,(J+1)^2\,K^2 + H^{JKK}\,J\,(J+1)\,K^4 + H^K\,K^6$	diag					$a\,(h_4^+ \mid P^6)$	.	.	.	.	.
$(- \mid -)$	$-2\sum_t (\zeta_t\,B^{zz})_v\,K\,l_t$	diag		$a\,(h_1'\,r^2\,P)$		$b\,(h_3^+ \mid r^4\,P)$			.	.	.	.
$(- \mid -)$	$\sum_t {}^J\eta_t\,J\,(J+1)\,K\,l_t + \sum_t {}^K\eta_t\,K^3\,l_t$	diag				$a\,(h_3^+ \mid r^2\,P^3)$			.	.	.	.
■												
$(K, l_t \mid K \pm 1, l_t \mp 2)$	${}^t q_{12}\,(2K \pm 1)\,a^{\pm}_{1,JK}\,b^{\mp}_{2,v_t l_t}$	Rf					$a\,(h_2^+ \mid r^2\,P^2)$	.	.	.	.	.
$(l_t, l_{t'} \mid l_t \pm 2, l_{t'} \mp 2)$	$r_0^{tt'}\,b^{\pm}_{2,v_t l_t}\,b^{\mp}_{2,v_{t'} l_{t'}}$	Rf				$a\,(h_2^+ \mid r^4)$						.

([20]) $a^{\pm}_{n,JK} = [J\,(J+1) - K\,(K \pm 1)]^{1/2}\,[J\,(J+1) - (K \pm 1)\,(K \pm 2)]^{1/2} \ldots \{J\,(J+1) - [K \pm (n-1)]\,(K \pm n)\}^{1/2}$,

$b^{\pm}_{2n,v_t l_t} = [(v_t + l_t + 1 \pm 1)\,(v_t - l_t + 1 \mp 1)]^{1/2}\,[(v_t + l_t + 1 \pm 3)\,(v_t - l_t + 1 \mp 3)]^{1/2} \ldots \{[v_t + l_t + 1 \pm (2n-1)]\,[v_t - l_t + 1 \mp (2n-1)]\}^{1/2}$

L'élément matriciel marqué du signe ■ est nul lorsque la molécule appartient au groupe de symétrie C_{3h} ou D_{3h} (voir § IV.1).

donnant l'expression de tous les éléments matriciels diagonaux et non diagonaux qui contribuent à l'énergie jusqu'au quatrième ordre en l'absence de résonances accidentellement fortes ([21]) ; pour les faibles valeurs de J et K, les contributions dues aux éléments rotationnels sont indiquées jusqu'au sixième ordre.

Les contributions non diagonales sont groupées comme les contributions diagonales ; les coefficients qui comportent un terme principal (*a*) et un terme correctif (*b*) sont également explicités dans le tableau VII.

Dans la première colonne, sont indiquées les valeurs des sauts quantiques ΔK, Δl_t, ... qui caractérisent les éléments matriciels non diagonaux et, dans la troisième colonne, la forme sous laquelle ces éléments contribuent à l'énergie : dédoublement (Déd), résonance forte d'ordre 2 (RF_2) ou résonance faible (Rf).

Dans les colonnes de droite sont indiquées les valeurs de l'indice k ; pour chaque contribution, la lettre *a*, éventuellement *b* ou *c*, placée dans la colonne convenable, donne l'indice k de la partie correspondante *a*, *b*, *c* de la contribution ; par ailleurs, pour montrer la correspondance avec les tableaux IV et V, nous avons indiqué, entre parenthèses, les opérateurs de H^+ dont sont issues les différentes contributions.

Enfin, à droite des tableaux nous avons marqué d'un point les éléments matriciels qui figurent dans la matrice $[H^+]$ relative à quelques états vibrationnels particuliers :

a) $v_t = ... = 0$; v_n, $v_{n'}$, ... quelconques ; aucune vibration dégénérée n'est excitée ;

b) $v_t = 1$; $v_{t'} = ... = 0$; v_n, $v_{n'}$, ... quelconques ; une seule vibration dégénérée est excitée par un quantum ;

c) $v_t = 2$; $v_{t'} = ... = 0$; v_n, $v_{n'}$, ... quelconques ; une seule vibration dégénérée est excitée par deux quanta ;

d) $v_t = 3$; $v_{t'} = ... = 0$; v_n, $v_{n'}$, ... quelconques ; une seule vibration dégénérée est excitée par trois quanta ;

e) $v_t = v_{t'} = 1$; $v_{t''} = ... = 0$; v_n, $v_{n'}$, ... quelconques ; deux vibrations dégénérées sont excitées simultanément chacune par un quantum.

III. **Propriétés de symétrie de l'hamiltonien et des fonctions d'onde de vibration-rotation**

L'étude des propriétés de symétrie de l'hamiltonien et des fonctions d'onde de vibration-rotation permet d'une part de simplifier considérablement la diagonalisation de la matrice $[H^+]$, d'autre part d'établir des règles de sélection indispensables pour l'étude des transitions entre niveaux de vibration-rotation.

Pour tenir compte de tous les dédoublements de niveaux dus aux résonances d'ordre égal ou supérieur à 2, nous avons été amenée à définir, pour les états de

([21]) Ces résonances ne sont pas considérées pour ne pas surcharger les tableaux d'éléments matriciels qui ne contribuent en fait que rarement à l'énergie ; les éléments susceptibles de donner lieu à une résonance essentielle accidentellement forte d'ordre inférieur ou égal à 4 (6 pour $J \simeq K \simeq 1$) figurent déjà dans le tableau V et leur expression en fonction de nombres quantiques peut être obtenue dans l'une des références [3] ou [4].

TABLEAU IX ([22]). J ≃ 30, K ≃ 1

Eléments matriciels		Nature de leur contribution à l'énergie	Origine des éléments et ordre de leur contribution à l'énergie			$v_t = 0$	$v_t = 1$	$v_t = 2$	$v_t = 3$	$v_t = v_t' = 1$
			0	2	4					
$(- \mid -)$	$E_v/h\,c$	diag	$a\,(H_0 \mid r^2)$	$b\,(h_2^+ \mid r^4)$	$c\,(h_4^+ \mid r^6, r^2)$	.	.	.	.	.
$(- \mid -)$	$B_v^{xx}\,J\,(J+1)$	diag	$a\,(H_0 \mid P^2)$	$b\,(h_2^+ \mid r^2\,P^2)$	$c\,(h_2^+ \mid P^4$; $h_4^+ \mid r^4 P^2, P^2)$	.	.	.	.	.
$(- \mid -)$	$(B_v^{zz} - B_v^{xx})\,K^2$	diag		$a\,(H_0 \mid P^2)$	$b\,(h_2^+ \mid r^2\,P^2)$	.	.	.	.	.
$(- \mid -)$	$- D_v^J\,J^2\,(J+1)^2$	diag		$a\,(h_2^+ \mid P^4)$	$b\,(h_4^+ \mid r^2\,P^4)$	.	.	.	.	.
$(- \mid -)$	$- D_e^{JK}\,J\,(J+1)\,K^2$	diag			$a\,(h_2^+ \mid P^4)$	.	.	.	.	.
$(- \mid -)$	$H^J\,J^3\,(J+1)^3$	diag			$a\,(h_4^+ \mid P^6)$	.	.	.	.	.
$(- \mid -)$	$-2\sum_t (\zeta_t\,B^{zz})_v\,K\,l_t$	diag		$a\,(h_1' \mid r^2\,P)$	$b\,(h_3^+ \mid r^4\,P)$		.	.	.	.
$(- \mid -)$	$\sum_t \eta_t^J\,J\,(J+1)\,K\,l_t$	diag			$a\,(h_3^+ \mid r^2\,P^3)$		.	.	.	.
■ $(K \mid K \pm 3)$	$q_3\,(2K \pm 3)\,a_{3,JK}^{\pm}$	Rf			$a\,(h_2^+ \mid P^4)$	.	.	.	.	.
	$\sum_t d_3^t\,l_t\,a_{3,JK}^{\pm}$	Rf			$a\,(h_3^+ \mid r^2 P^3)$		.	.	.	.
$(K \mid K \pm 6)$	$f_6\,J\,(J+1)\,[J\,(J+1)-2]\,[J\,(J+1)-6]$	Déd			$a\,(h_4^+ \mid P^6)$	.		.		.
$(K, l_t \mid K \pm 2, l_t \pm 2)$	$q_{\text{eff}}^t\,a_{2,JK}^{\pm}\,b_{2,v_t l_t}^{\pm}$	Déd, RF_2		$a\,(h_2^+ \mid r^2\,P^2)$	$b\,(h_4^+ \mid r^4\,P^2)$		.	.	.	.
	$f_{22}^{t,J}\,J\,(J+1)\,a_{2,JK}^{\pm}\,b_{2,v_t l_t}^{\pm}$	Déd, RF_2			$a\,(h_4^+ \mid r^2\,P^4)$		.	.	.	.
■ $(K, l_t \mid K \pm 1, l_t \mp 2)$	$q_{12}^t\,(2K \pm 1)\,a_{1,JK}^{\pm}\,b_{2,v_t l_t}^{\mp}$	Rf			$a\,(h_2^+ \mid r^2\,P^2)$		.	.	.	.
	$\left[d_{12}^{t,t}\,(l_t \mp 1) + \sum_{t' \neq t} d_{12}^{t,t'}\,l_{t'}\right] a_{1,JK}^{\pm}\,b_{2,v_t l_t}^{\mp}$	Rf			$a\,(h_3^+ \mid r^4\,P)$			.	.	.

$(K, l_t \mid K \pm 4, l_t \mp 2)$	$f^{t}_{42}\,(v_t+1)\,J\,(J+1)\,[J\,(J+1)-2]$	Déd	$a\,(h_4^+ \mid r^2\,P^4)$
$(K, l_t \mid K \pm 2, l_t \mp 4)$	$f^{t}_{24}\,v_t\,(v_t-2)\,J\,(J+1)$	Déd	$a\,(h_4^+ \mid r^4\,P^2)$
$(l_t \mid l_t \pm 6)$	$g^{t}_{6}\,(v_t-1)\,(v_t+1)\,(v_t+3)$	Déd	$a\,(h_4^+ \mid r^6)$
$(K, l_t, l_{t'} \mid K \pm 2, l_t \mp 2, l_{t'} \mp 2)$	$f^{tt'}_{222}\,(v_t+1)\,(v_{t'}+1)\,J\,(J+1)$	Déd	$a\,(h_4^+ \mid r^4\,P^2)$
		$a\,(h_2^+ \mid r^4)$	$b\,(h_4^+ \mid r^6)$
$(l_t, l_{t'} \mid l_t \pm 2, l_{t'} \mp 2)$	$r^{\pm}_{\mathrm{eff}}\,b^{\mp}_{2,v_t l_t}$	Déd, RF_2	$b\,(h_4^+ \mid r^6)$
	$g^{tt',J}_{222}\,J\,(J+1)\,b^{\pm}_{2,v_t l_t}\,b^{\mp}_{2,v_{t'} l_{t'}}$	Déd, RF_2	$a\,(h_4^+ \mid r^4\,P^2)$
$(l_t, l_{t'} \mid l_t \pm 2, l_{t'} \pm 4)$	$g^{tt'}_{24}\,(v_t+1)\,v_{t'}\,(v_{t'}+2)$	Déd	$a\,(h_4^+ \mid r^6)$
$(l_t, l_{t'}, l_{t''} \mid l_t \pm 2, l_{t'} \pm 2, l_{t''} \pm 2)$	$g^{tt't''}_{222}\,(v_t+1)\,(v_{t'}+1)\,(v_{t''}+1)$	Déd	$a\,(h_4^+ \mid r^6)$

(22) $a^{\pm}_{n,JK} = [J\,(J+1) - K\,(K \pm 1)]^{1/2}\,[J\,(J+1) - (K \pm 1)\,(K \pm 2)]^{1/2} \ldots \{J\,(J+1) \quad [K \pm (n-1)]\,[K\ n)\}^{\pm 1/2}$, $b^{\pm}_{2n,v_t l_t} =$
$= [(v_t + l_t + 1 \pm 1)\,(v_t - l_t + 1 \mp 1)]^{1/2}\,[(v_t + l_t + 1 \pm 3)\,(v_t - l_t + 1 \mp 3)]^{1/2} \ldots \{[v_t + l_t + 1 \pm (2n-1)]\,[v_t \quad l_t + 1 \mp (2n-1)]\}^{1/2}$.

Les éléments matriciels marqués du signe ■ sont nuls lorsque la molécule appartient au groupe de symétrie C_{2h} ou D_{3h} (voir § IV.1).

vibration-rotation, des types de symétrie appartenant au groupe complet de recouvrement de la molécule. Alors que la définition de tels types de symétrie ne comporte pas de difficulté pour les états vibrationnels, pour les états de vibration-rotation, seuls des types de symétrie appartenant au sous-groupe des rotations sont déterminés sans ambiguïté. Néanmoins, la symétrie du problème rotationnel permet de définir, dans l'espace des rotations, un groupe isomorphe au groupe complet de recouvrement de la molécule.

Récemment, J. J. Hougen [13] ([23]) a défini un tel groupe qui lui a permis d'attribuer aux niveaux rotationnels des types de symétrie appartenant au groupe complet de la molécule.

Nous avons ([24]) également étudié ce problème en utilisant une définition des opérations de symétrie qui rejoint celle adoptée par Hougen ; toutefois, les résultats définitifs que nous avons obtenus n'étant pas identiques à ceux de Hougen, nous allons ici préciser la définition des types de symétrie que nous utiliserons par la suite ; dans la mesure du possible, nous établirons la correspondance entre les notations utilisées par d'autres auteurs [15] et les nôtres.

1. **Définition d'une opération de symétrie.** — Les propriétés de symétrie de l'hamiltonien de vibration-rotation résultent de l'existence dans la molécule de noyaux identiques ;

([23]) Voir également l'article de H. C. Longuet-Higgins [14] sur les types de symétrie des molécules non rigides.

([24]) Nous tenons à remercier ici M[r] Amat qui a contribué pour la plus large part à cette étude.

TABLEAU X ([25]). $J \simeq 1$, $K \simeq 1$

Eléments matriciels		Nature de leur contribution à l'énergie	Origine des éléments et ordre de leur contribution à l'énergie				$v_t = v'_t$: $0 = v_t$ $1 = v_t$ $2 = v_t$ $3 = v_t$ $v_t \neq v'_t = 1$
			0	2	4	6	
$(- \mid -)$	$E_v/h\,c$	diag	$a\,(H_0 \mid r^2)$	$b\,(h_2^+ \mid r^4)$	$c\,(h_4^+ \mid r^6, r^2)$	—	. . . . .
$(- \mid -)$	$B_v^{xx} J(J+1) + (B_v^{zz} - B_v^{xx}) K^2$	diag		$a\,(H_0 \mid P^2)$	$b\,(h_2^- \mid r^2 P^2)$	$c\,(h_2^- \mid P^4 ;$ $h_4^+ \mid r^4 P^2, P^2)$	. . . . .
$(- \mid -)$	$- D_e^J J^2 (J+1)^2 - D_e^{JK} J(J+1) K^2 - D_e^K K^4$	diag				$a\,(h_2^+ \mid P^4)$	. . . . .
$(- \mid -)$	$- 2 \sum_t (\zeta_t B^{zz})_v K l_t$	diag		$a\,(h_1' \mid r^2 P)$	$b\,(h_3^+ \mid r^4 P)$	$c\,(h_5^+ \mid r^6 P, r^2 P)$	. . . .
$(- \mid -)$	$\sum_t \eta_t^J J(J+1) K l_t + \sum_t \eta_t^K K^3 l_t$	diag				$a\,(h_3^+ \mid r^2 P^3)$	. . . .
$(K, l_t \mid K \pm 2, l_t \pm 2)$	$q_{\text{eff}}^t (v_t+1) J(J+1)$	Déd			$a\,(h_2 \mid r^2 P^2$	$b\,(h_4^+ \mid r^4 P^2)$	. .
	$q_0^t a_{2,JK}^{\pm} b_{2,v_t l_t}^{\pm}$	Rf				$a\,(h_2^+ \mid r^2 P^2)$	. . . .
$(K, l_t \mid K \pm 1, l_t \mp 2)$	$q_{12}^t (2K \pm 1)\, a_{1,JK}^{+} b_{2,v_t l_t}^{\mp}$	Rf				$a\,(h_2^+ \mid r^2 P^2)$	. . . .
	$\left[d_{12}^{t,t}(l_t \mp 1) + \sum_{t' \neq t} d_{12}^{t,t'} l_{t'}\right] a_{1,JK}^{\pm} b_{2,v_t l_t}^{\mp}$	Rf				$a\,(h_4^+ \mid r^4 P)$	. . .
$(K, l_t \mid K \pm 2, l_t \mp 4)$	$f_{24}^t v_t (v_t+2) J(J+1)$	Déd			$a\,(h_4^+ \mid r^6)$	$a\,(h_4^+ \mid r^4 P^2)$	
$(l_t \mid l_t \pm 6)$	$g_{66}^t (v_t-1)(v_t+1)(v_t+3)$	Déd				—	.
$(K, l_t, l_{t'} \mid K \pm 2, l_t \mp 2, l_{t'} \mp 2)$	$f_{222}^{tt'} (v_t+1)(v_{t'}+1) J(J+1)$	Déd				$(h_4^+ \mid r^4 P^2)$	.

$(l_t, l_{t'} \mid l_t \pm 2, l_{t'} \mp 2)$	$\left[\begin{matrix} t't \\ g_{22} \end{matrix} J\,(J+1) + \begin{matrix} t't \\ g_{22} \end{matrix} K^2\right] b^{\pm}_{2,v_t l_t}\, b^{\mp}_{2,v_{t'} l_{t'}}$	Déd, RF_2	$a\,(h_2^+ \mid r^4)\cdot b\,(h_4^+ \mid r^6)$	—
	$\left[k^{t't}_{22}\,(l_t \pm 1) + k^{t't}_{22}\,(l_{t'} \mp 1) + \sum_{t'' \neq t,t'} k^{t't''}_{22}\, l_{t''}\right] \times$ $\times\, K\, b^{\pm}_{2,v_t l_t}\, b^{\mp}_{2,v_{t'} l_{t'}}$	Déd, RF_2	—	$a\,(h_4^+ \mid r^4\, P^2)$
				$a\,(h_5^+ \mid r^6\, P)$
$(l_{t'} l_{t'} \mid l_t \pm 2, l_{t'} \pm 4)$	$g^{t't}_{24}\,(v_t + 1)\, v_{t'}\,(v_{t'} + 2)$	Déd	$a\,(h_4^+ \mid r^6)$	—
$(l_t, l_{t'}, l_{t''} \mid l_t \pm 2, l_{t'} \pm 2, l_{t''} \pm 2)$	$g^{t't''}_{222}\,(v_t + 1)\,(v_{t'} + 1)\,(v_{t''} + 1)$	Déd	$a\,(h_4^+ \mid r^6)$	—

(25) $a^{\pm}_{n,JK} = [J\,(J+1) - K\,(K \pm 1)]^{1/2}\,[J\,(J \pm 1) - (K \mp 1)\,(K \pm 2)]^{1/2} \ldots \{J\,(J+1) - [K \pm (n-1)]\,(K \pm n)\}^{1/2}$,

$b^{\pm}_{2n,v_t l_t} = [(v_t + l_t + 1 \pm 1)\,(v_t - l_t + 1 \mp 1)]^{1/2}\,[(v_t + l_t + 1 \pm 3)\,(v_t - l_t + 1 \mp 3)]^{1/2} \ldots \{[v_t + l_t + 1 \mp (2n-1)][v_t - l_t + 1 \mp (2n-1)]\}^{1/2}$.

L'élément matriciel marqué du signe ■ est nul lorsque la molécule appartient au groupe de symétrie C_{3h} ou D_{3h} (voir § IV.1).

en effet, rappelons que, pour calculer l'hamiltonien H [26], on est amené à considérer un trièdre fixe $OXYZ$, un trièdre mobile $oxyz$ lié à une configuration de référence de la molécule (caractérisée par une numérotation arbitraire des noyaux à l'équilibre). Si la molécule possède des noyaux identiques, il existe plusieurs systèmes d'axes mobiles qui, physiquement indiscernables, sont équivalents ; ces derniers s'obtiennent en effectuant toutes les transformations $oxyz \rightarrow ox'y'z'$ qui superposent la configuration d'équilibre de la molécule à elle-même ; chacune de ces transformations, associée au changement de numérotation des noyaux $\bar{\imath} \rightarrow \imath$ tel que

$$x'_{\bar{\imath}} = x_{\imath}\,, \qquad y'_{\bar{\imath}} = y_{\imath}\,, \qquad z'_{\bar{\imath}} = z_{\imath}\,,$$

constitue une opération de symétrie dans l'espace vibrationnel ; l'ensemble de ces opérations de symétrie définit donc, dans l'espace $oxyz$, le groupe de recouvrement de la molécule (voir, par exemple, la référence [15]) et, dans l'espace des permutations d'indices, un groupe isomorphe au précédent.

Les transformations $oxyz \rightarrow ox'\,y'\,z'$ sont de deux types :

a) les rotations auxquelles correspondent, dans l'espace rotationnel, des transformations bien définies $\psi, \theta, \varphi \rightarrow \psi', \theta', \varphi'$ des angles d'Euler ;

b) l'inversion, les réflexions par rapport à des plans, les rotations-réflexions, qui inversent le sens du trièdre mobile ; or, la position de ce dernier ne peut être repé-

[26] Le calcul de H est exposé en détail dans la référence [1] ; notons simplement que la position du trièdre mobile $oxyz$ est repérée par les trois angles d'Euler ψ, θ, φ ; le déplacement des n noyaux i par rapport à $oxyz$ est défini par les $3n - 6$ coordonnées normales $q_{s\sigma}$, liées aux déplacements cartésiens par la relation

$$m_i^{1/2}\,\Delta\alpha_i = \hbar^{1/2} \sum_{s\sigma} l^{\alpha}_{i,s\sigma}\, \frac{q_{s\sigma}}{\lambda_s^{1/4}} \qquad (\alpha = x, y, z)\,;$$

le mouvement de translation n'est pas considéré ici.

rée, au moyen des angles d'Euler, que par rapport à un trièdre de même sens. A une opération de ce type, on peut néanmoins associer, dans l'espace $\psi\theta\varphi$, la rotation $oxyz \rightarrow o(-x')(-y')(-z')$ [à laquelle correspond une transformation $\psi, \theta, \varphi \rightarrow \psi', \theta', \varphi'$], suivie de l'opération $\mathfrak{I}$ qui inverse simultanément le sens du trièdre fixe $OXYZ$ et du trièdre mobile ; l'hamiltonien de rotation pure H_{OR} est invariant sous l'effet de $\mathfrak{I}$ et les éléments matriciels couplent nécessairement des états rotationnels de même parité par rapport à $\mathfrak{I}$; *pour établir les types de symétrie de vibration-rotation, nous poserons, par convention, que la fonction rotationnelle est invariante lorsqu'on effectue l'opération* $\mathfrak{I}$:

$$\mathfrak{I}\Psi_{JKM}(\psi, \theta, \varphi) = \Psi_{JKM}(\psi, \theta, \varphi) .$$

En résumé, chaque opération de symétrie, définie dans l'espace de vibration-rotation, implique plusieurs opérations effectuées dans divers sous-espaces :

a) une transformation du trièdre mobile $oxyz \rightarrow ox'y'z'$,

b) une permutation d'indices,

c) une transformation des angles d'Euler,

d) éventuellement, l'inversion $\mathfrak{I}$.

Il est important de noter que l'opération $\mathfrak{I}$ fait passer d'un problème dans lequel les déplacements sont repérés à partir d'une configuration d'équilibre (forme appelée, par exemple, droite si les trièdres $OXYZ$ et $oxyz$ sont directs) à un problème dans lequel les déplacements sont repérés à partir d'une configuration d'équilibre symétrique de la précédente par rapport à o (forme gauche). Lorsque la barrière de potentiel caractérisant le passage entre ces deux configurations d'équilibre (ou deux configurations équivalentes symétriques par rapport à un plan) est infinie, on peut ignorer ce passage puisque les deux formes conduisent à des niveaux de vibration-rotation confondus. Néanmoins, il ne faut pas perdre de vue qu'on ne considère alors en fait que la moitié des états de vibration-rotation existant réellement. Pour l'étude des molécules XY_3 donnant lieu à l'inversion, où les deux configurations d'équilibre symétriques par rapport au plan oxy sont séparées par une barrière de potentiel finie, le passage d'une forme à l'autre au cours de l'opération $\mathfrak{I}$ doit évidemment être considéré.

2. **Définition des opérations de symétrie relatives aux problèmes à symétrie ternaire.** — Les molécules possédant un axe de symétrie ternaire peuvent, suivant le nombre et la nature de leurs éléments de symétrie, appartenir à l'un ou l'autre des groupes de recouvrement C_3, C_{3h}, C_{3v}, D_3, D_{3h}, D_{3d}. Dans ces différents groupes, on rencontre les six types d'opérations de recouvrement ([27]) suivantes :

a) l'identité [dans tous les groupes] ;

b) les rotations de $2\pi/3$ et $4\pi/3$ autour de l'axe oz, soit $C_z(2\pi/3)$ et $C_z(4\pi/3)$ [dans tous les groupes] ;

([27]) La configuration de référence d'une molécule à axe de symétrie ternaire est toujours choisie de la façon suivante :

a) l'axe oz coïncide avec l'axe de symétrie d'ordre 3 ;

b) si la molécule appartient à l'un des groupes D_3, D_{3h} ou D_{3d}, le plan xoz contient l'un des trois axes d'ordre 2 qui est noté C_0 ;

si la molécule appartient au groupe C_{3v}, le plan xoz coïncide avec l'un des trois plans σ_v qui est noté σ_0.

c) les rotations de π autour d'axes perpendiculaires à oz, soit $C_0(\pi)$, $C_{2\pi/3}(\pi)$, $C_{4\pi/3}(\pi)$ [dans les groupes D_3, D_{3h}, D_{3d}] ;

d) les réflexions par rapport à des plans passant par l'axe oz, soit σ_0, $\sigma_{2\pi/3}$, $\sigma_{4\pi/3}$ [dans les groupes C_{3v}, D_3, D_{3h}] ou $\sigma_{\pi/6}$, $\sigma_{5\pi/6}$, $\sigma_{3\pi/2}$ [dans le groupe D_{3d}] ;

e) la réflexion σ_h par rapport au plan xoy [dans les groupes C_{3h}, D_{3h}] ;

f) les rotations-réflexions autour de l'axe oz, soit $S_z(2\pi/3)$, $S_z(4\pi/3)$ [dans les groupes C_{3h}, D_{3h}] ou $S_z(\pi/3)$, $S_z(\pi) \equiv \iota$ (inversion), $S_z(5\pi/3)$ [dans le groupe D_{3d}].

Si nous considérons par exemple une molécule X_3Y_2 appartenant au groupe D_{3h}, sa configuration de référence est représentée par la figure 1 et ses opérations de recouvrement sont :

l'identité ;

les rotations $C_z(2\pi/3)$ et $C_z(4\pi/3)$ autour de oz ;

les rotations de π autour de ox, on, on′, soit $C_0(\pi)$, $C_{2\pi/3}(\pi)$, $C_{4\pi/3}(\pi)$;

les réflexions par rapport aux plans xoz, noz, n′oz, soit σ_0, $\sigma_{2\pi/3}$, $\sigma_{4\pi/3}$;

la réflexion σ_h par rapport au plan xoy.

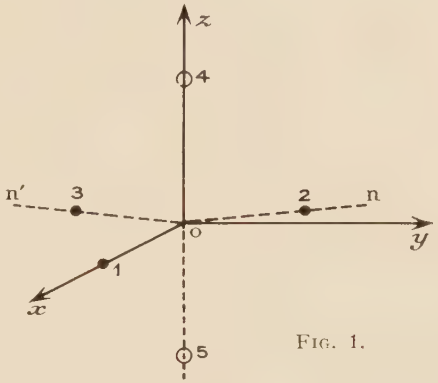


FIG. 1.

A chacune des opérations de recouvrement ci-dessus, on peut, d'après les résultats du paragraphe précédent, associer pour l'étude des problèmes de vibration-rotation, une opération de symétrie qui comprend :

trois transformations définies dans trois sous-espaces distincts, s'il s'agit de l'identité ou d'une rotation ;

quatre transformations définies dans quatre sous-espaces distincts, s'il s'agit d'une réflexion ou d'une rotation-réflexion, comme par exemple l'inversion.

A partir de ces opérations de symétrie, on peut, en utilisant les tables de caractères habituelles (voir, par exemple, [15] p. 110 à 120), établir, pour les grandeurs physiques et les états de vibration-rotation, des types de symétrie caractérisés par les mêmes symboles que ceux rencontrés dans les problèmes de vibration pure.

Pour déterminer pratiquement ces types de symétrie, il suffit d'utiliser, suivant le groupe de recouvrement auquel appartient la molécule, une, deux ou trois opérations de symétrie du groupe ; nous utiliserons, dans la suite de ce travail, pour déterminer les types de symétrie dans les différents groupes liés à l'existence d'un axe de symétrie ternaire, les opérations indiquées dans le tableau XI. Les symboles associés à chacune des opérations sont rappelés dans la troisième colonne ; dans la dernière colonne, nous avons noté le type de symétrie des composantes M_X, M_Y, M_Z (sur les axes fixes) du moment dipolaire, lorsque celui-ci est différent de 0. Les cinq opérations différentes qui figurent dans le tableau XI sont définies dans le tableau XII par les transformations qui les caractérisent dans les divers sous-espaces ; les permutations sont relatives au modèle particulier représenté par la figure 1.

Tableau XI

Groupes de symétrie	Opérations de symétrie	Types de symétrie définis par les opérations	Type de symétrie des composantes M_X, M_Y, M_Z du moment dipolaire
C_3	$C_z(2\pi/3)$	A, E	A
C_{3h}	$C_z(2\pi/3)$ σ_h	A, E ′, ″	A″
C_{3v}	$C_z(2\pi/3)$ σ_0	A, E 1, 2	A_2
D_3	$C_z(2\pi/3)$ $C_0(\pi)$	A, E 1, 2	A_1
D_{3h}	$C_z(2\pi/3)$ $C_0(\pi)$ σ_h	A, E 1, 2 ′, ″	A_1''
D_{3d}	$C_z(2\pi/3)$ $C_0(\pi)$ ι	A, E 1, 2 g, u	A_{1u}

Notons que Herzberg [15] utilise des types de symétrie + et —, qui caractérisent le mode de transformation de la fonction d'onde totale — électronique, vibrationnelle, rotationnelle — compte non tenu des spins nucléaires, lorsqu'on effectue le changement de coordonnées $x_i, y_i, z_i \rightarrow -x_i, -y_i, -z_i$ pour toutes les particules i — noyaux et électrons — de la molécule ; cette inversion, appliquée aux molécules à symétrie axiale, est caractérisée dans l'espace des rotations :

par la rotation $C_y(\pi)$ de π autour de l'axe oy si la molécule est une toupie allongée ($I_{zz} < I_{xx}$) ; les molécules linéaires peuvent être considérées comme des toupies allongées caractérisées par $I_{zz} = 0$;

par la rotation $C_z(\pi)$ autour de l'axe oz, si la molécule est une toupie aplatie ($I_{zz} > I_{xx}$).

Parmi les molécules non linéaires du premier type, les plus étudiées sont les halogénures de méthyle, CH_3X et leurs dérivées isotopiques qui appartiennent au groupe C_{3v}. Les types de symétrie + et — définis par Herzberg sont alors équivalents, dans l'espace de vibration-rotation, aux symboles 1 et 2 associés à l'opération σ_0 définie dans le tableau XII ([28]). Notons que Herzberg, admettant pour ces molécules la possibilité de passage à travers la barrière de potentiel constituée par le plan xoz, considère simultanément deux fonctions vibrationnelles, l'une symétrique, l'autre antisymétrique par rapport à l'opération σ_0.

Parmi les molécules du deuxième type, on trouve des molécules planes, telles que BF_3, qui appartiennent au groupe D_{3h} ; on trouve aussi les molécules pyramidales XY_3, telles que NH_3, PH_3, ..., dont l'hamiltonien de vibration-rotation

([28]) D'une façon générale, quel que soit le groupe de symétrie d'une toupie allongée, pourvu qu'il comporte l'opération σ_0, les signes + et — définis par Herzberg caractérisent le mode de transformation de la fonction de vibration-rotation lorsqu'on effectue l'opération σ_0 telle qu'elle est définie dans le tableau XII. En particulier, cette opération σ_0 conduirait pour les molécules linéaires au même étiquetage + et — que celui de Herzberg (voir [15] p. 373).

TABLEAU XII

Opération de symétrie	Transformation $oxyz \rightarrow ox'y'z'$	Permutation $i \rightarrow \bar{i}$	Transformation $\psi, \theta, \varphi \rightarrow \psi', \theta', \varphi'$	
$C_z\left(\frac{2\pi}{3}\right)$	$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ 3 & 1 & 2 & 4 & 5 \end{pmatrix}$	$\psi' = \psi$ $\theta' = \theta$ $\varphi' = \varphi + \frac{2\pi}{3}$	opérations ne comportant pas l'inversion $\mathfrak{I}$
$C_0(\pi)$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ 1 & 3 & 2 & 5 & 4 \end{pmatrix}$	$\psi' = \psi + \pi$ $\theta' = \pi - \theta$ $\varphi' = -\varphi$	
σ_0	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ 1 & 3 & 2 & 4 & 5 \end{pmatrix}$	$\psi' = \psi + \pi$ $\theta' = \pi - \theta$ $\varphi' = \pi - \varphi$	opérations comportant l'inversion $\mathfrak{I}$
σ_h	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ 1 & 2 & 3 & 5 & 4 \end{pmatrix}$	$\psi' = \psi$ $\theta' = \theta$ $\varphi' = \varphi + \pi$	
ι	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	—	$\psi' = \psi$ $\theta' = \theta$ $\varphi' = \varphi$	
	affecte la fonction vibrationnelle	affecte la fonction vibrationnelle et la fonction de spin nucléaire	affecte la fonction rotationnelle	

possède également, par suite de la possibilité d'inversion, la symétrie du groupe D_{3h}. Pour ces deux groupes de molécules, les signes + et — définis par Herzberg sont équivalents aux symboles ′ et ″ associés à l'opération σ_h définie dans le tableau XII.

Enfin d'autres molécules, telles que HCF_3, sont également caractérisées par $I_{zz} > I_{xx}$. L'hamiltonien de vibration-rotation de telles molécules possède la symétrie du groupe C_{3v}. On peut, dans ce cas, établir une correspondance entre les signes + et — de Herzberg et les symboles 1 et 2 définis par nous :

pour les fonctions symétriques Ψ_+ définies par l'expression (20), les signes +

et — sont équivalents respectivement à 1 et 2 si J est pair, 2 et 1 si J est impair ;

pour les fonctions antisymétriques Ψ_-, les signes + et — sont équivalents respectivement à 2 et 1 si J est pair, 1 et 2 si J est impair.

Dans les paragraphes suivants, nous allons étudier les propriétés de symétrie des fonctions Ψ_0 d'ordre 0 lorsque la molécule appartient aux différents groupes indiqués dans le tableau XI ; dans chaque cas, nous construirons des fonctions d'espace qui constituent des bases pour les représentations irréductibles du groupe complet de symétrie et nous déterminerons leur type de symétrie suivant la valeur des nombres quantiques.

3. **Expression des fonctions Ψ_0 ; facteurs de phase.** — L'expression générale des fonctions Ψ_0 est la suivante :

$$\Psi_0 = \Psi_{JKM}(\psi, \theta, \varphi) \prod_n \Psi_{v_n}(q_n) \prod_t \Psi_{v_t l_t}(r_t, \chi_t) , \tag{15}$$

où $\Psi_{JKM}(\psi, \theta, \varphi)$ est la fonction d'onde du rotateur rigide exprimée en fonction des trois angles d'Euler, $\Psi_{v_n}(q_n)$ est la fonction d'onde de l'oscillateur harmonique à une dimension exprimée en fonction de la coordonnée normale q_n liée à la vibration non dégénérée n, $\Psi_{v_t l_t}(r_t, \chi_t)$ est la fonction d'onde de l'oscillateur à deux dimensions, exprimée en fonction des coordonnées polaires r_t et χ_t telles que

$$q_{t_1} = r_t \cos \chi_t , \qquad q_{t_2} = r_t \sin \chi_t ; \tag{16}$$

q_{t_1} et q_{t_2} sont les deux coordonnées normales liées à la vibration doublement dégénérée t.

Les fonctions d'onde $\Psi_{JKM}(\psi, \theta, \varphi)$, $\Psi_{v_n}(q_n)$ et $\Psi_{v_t l_t}(r_t, \chi_t)$ sont définies à un facteur de phase arbitraire près [16, 17], qui n'intervient jamais dans l'expression des valeurs propres, mais joue un rôle important lorsqu'on veut étudier les propriétés de symétrie des fonctions ou calculer les éléments matriciels non diagonaux de [H] ou [H^+] ; en effet,

les éléments matriciels des composantes P_α du moment angulaire ont été calculés par Klein [18] au moyen de la mécanique des matrices de Heisenberg ; l'expression obtenue pour ces éléments correspond au choix particulier suivant du facteur de phase dans la fonction d'onde du rotateur rigide

$$\Psi_{JKM}(\psi, \theta, \varphi) = (-1)^{[|M-K|+(M-K)]/2} N_{JKM} \Theta_{JKM}(\theta) \, e^{iK\varphi} \, e^{iM\psi} , \tag{17}$$

où

$$N_{JKM} = \left[(2p + d + s + 1)(p + d + s)! (p + d)!/8\pi^2 p! (d!)^2 (p + s)!\right]^{1/2} ,$$

$$d = |M - K| , \qquad s = |M + K| , \qquad p = J - \tfrac{1}{2}(d + s) ,$$

$$\Theta_{JKM}(\theta) = t^{d/2} (1 - t)^{s/2} G_p(1 + d + s, 1 + d, t) , \qquad t = \tfrac{1}{2}(1 - \cos\theta) ,$$

G_p est un polynôme de Jacobi ;

les éléments matriciels des opérateurs vibrationnels $q_{s\sigma}$, $p_{s\sigma}$ ont été calculés par Shaffer [19].

Comme l'ont indiqué plus tard Louck et Shaffer lui-même, les valeurs obtenues par cet auteur correspondent à l'expression suivante des fonctions $\Psi_{v_n}(q_n)$ et $\Psi_{v_t l_t}(r_t, \chi_t)$:

$$\Psi_{v_n}(q_n) = N_{v_n} e^{-q_n^2/2} H_{v_n}(q_n) , \tag{18}$$

où $N_{v_n} = [1/\sqrt{\pi}\, 2^{v_n} v_n!]^{1/2}$ et $H_{v_n}(q_n)$ est un polynôme d'Hermite de degré v_n :

(19) $$\Psi_{v_t l_t}(r_t, \chi_t) = (-1)^{[l_t - |l_t|]/2} N_{v_t, |l_t|} \, e^{-\rho/2} \, \rho^{|l_t|/2} \, L_\tau^{|l_t|}(\rho) \, e^{i l_t \chi_t} ,$$

où

$$N_{v_t l_t} = \left[\left(\frac{v_t - |l_t|}{2} \right) ! \right]^{1/2} \Big/ \pi^{1/2} \left[\left(\frac{v_t + |l_t|}{2} \right) ! \right]^{3/2} , \quad \rho = r_t^2 , \quad \tau = \frac{v_t + |l_t|}{2} .$$

$L_\tau^{|l_t|}(\rho)$ est un polynôme de Laguerre associé.

4. **Propriétés de symétrie des fonctions Ψ_0. Fonctions symétriques et antisymétriques.** — En vue d'établir les propriétés de symétrie des fonctions Ψ_0 pour des molécules appartenant aux différents groupes de symétrie indiqués dans le tableau XI, nous sommes amenée à étudier comment ces fonctions se transforment lorsqu'on effectue les cinq opérations de symétrie définies dans le tableau XII. Nous indiquons ci-dessous les résultats obtenus lorsqu'on utilise les fonctions Ψ_0 définies par les relations (15), (17), (18) et (19) ; pour chaque opération, nous avons noté, entre crochets, les groupes de symétrie dans lesquels elle est définie.

1. Rotation de $2\pi/3$ autour de l'axe oz, $C_z(2\pi/3)$ [groupes C_3, C_{3h}, C_{3v}, D_3, D_{3h}, D_{3d}]. —

$$\Psi_{JKM}(\psi, \theta, \varphi) \to \exp(i \frac{2\pi}{3} K) \, \Psi_{JKM}(\psi, \theta, \varphi) ,$$

$$\Psi_{v_n}(q_n) \to \Psi_{v_n}(q_n) ,$$

$$\Psi_{v_t l_t}(r_t, \chi_t) \to \exp\left(- i \frac{2\pi}{3} l_t \right) \Psi_{v_t l_t}(r_t, \chi_t) .$$

Pour obtenir ce dernier résultat, nous avons supposé que la base (q_{t_1}, q_{t_2}) est orientée comme la base (x, y), conformément à la règle n° 1 définie dans la référence [21]. La fonction totale Ψ_0 se transforme comme suit :

$$\boxed{\Psi_0 \xrightarrow{C_z(2\pi/3)} \exp\left[i \frac{2\pi}{3} \left(K - \sum_t l_t \right) \right] \Psi_0} .$$

La fonction Ψ_0 est du type A si $K - \sum_t l_t = 3p$, du type E si $K - \sum_t l_t \neq 3p$ ($p = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$).

2. Rotation de π autour de l'axe ox, $C_0(\pi)$ [groupes D_3, D_{3h}, D_{3d}]. —

$\Psi_{JKM}(\psi, \theta, \varphi) \to (-1)^J \Psi_{J,-K,M}(\psi, \theta, \varphi)$.

$\Psi_{v_n}(q_n) \to \Psi_{v_n}(q_n)$ si la vibration n est du type A_1 ,

$\Psi_{v_n}(q_n) \to (-1)^{v_n} \Psi_{v_n}(q_n)$ si la vibration n est du type A_2 ,

$\Psi_{v_t, l_t}(r_t, \chi_t) \to (-1)^{l_t} \Psi_{v_t, -l_t}(r_t, \chi_t)$, si la base (q_{t_1}, q_{t_2}) est supposée orientée comme la base (x, y), en accord avec la règle n° 2 définie dans la référence [21].

On obtient ([29]) pour la transformation de Ψ_0 :

$$\boxed{\Psi_{0(K, l_t, l_{t'}, \ldots)} \xrightarrow{C_0(\pi)} (-1)^{J + \sum_t l_t + \sum_{n(A_2)} v_n} \Psi_{0(-K, -l_t, -l_{t'}, \ldots)}} .$$

([29]) Nous n'avons noté en indice de Ψ_0 que les nombres quantiques dont la valeur est modifiée par la transformation, soit le nombre rotationnel K et tous les nombres vibrationnels l_t.

La fonction Ψ_0 n'appartient à aucun des types de symétrie 1 et 2 que permet de définir l'opération $C_0(\pi)$, lorsque la molécule appartient à l'un des groupes D_3, D_{3h}, D_{3d}.

3. Réflexion par rapport au plan xoz, σ_0 [groupe C_{3v}]. —

$\Psi_{JKM}(\psi, \theta, \varphi) \rightarrow (-1)^{J+K} \Psi_{J,-K,M}(\psi, \theta, \varphi)$,

$\Psi_{v_n}(q_n) \rightarrow \Psi_{v_n}(q_n)$ si la vibration n est du type A_1 ,

$\Psi_{v_n}(q_n) \rightarrow (-1)^{v_n} \Psi_{v_n}(q_n)$ si la vibration n est du type A_2 ,

$\Psi_{v_t l_t}(r_t, \chi_t) \rightarrow (-1)^{l_t} \Psi_{v_t,-l_t}(r_t, \chi_t)$, à condition que la base (q_{t_1}, q_{t_2}) soit encore orientée conformément à la règle n° 2 de la référence [21]. La transformation de la fonction d'onde totale Ψ_0 est la suivante :

$$\Psi_{0(K,l_t,\ldots)} \overset{\sigma_0}{\rightarrow} (-1)^{J+K+\sum_t l_t + \sum_{n(A_2)} v_n} \Psi_{0(-K,\ -l_t,\ldots)} \ .$$

La fonction Ψ_0 n'appartient à aucun des types 1 et 2 que permet de définir l'opération σ_0, lorsque la molécule appartient au groupe C_{3v}.

4. Réflexion par rapport au plan xoy, σ_h [groupes C_{3h}, D_{3h}]. —

$\Psi_{JKM}(\psi, \theta, \varphi) \rightarrow (-1)^{K} \Psi_{JKM}(\psi, \theta, \varphi)$,

$\Psi_{v_n}(q_n) \rightarrow \Psi_{v_n}(q_n)$ si la vibration n est A′,

$\Psi_{v_n}(q_n) \rightarrow (-1)^{v_n} \Psi_{v_n}(q_n)$ si la vibration n est A″,

$\Psi_{v_t l_t}(r_t, \chi_t) \rightarrow \Psi_{v_t l_t}(r_t, \chi_t)$ si la vibration t est E′,

$\Psi_{v_t l_t}(r_t, \chi_t) \rightarrow (-1)^{v_t} \Psi_{v_t l_t}(r_t, \chi_t)$ si la vibration t est E″.

La fonction Ψ_0 se transforme comme suit :

$$\Psi_0 \overset{\sigma_h}{\rightarrow} (-1)^{K+\sum_{n(A'')} v_n + \sum_{t(E'')} v_t} \Psi_0 \ .$$

Ψ_0 est du type ′ si $K + \sum_{n(A'')} v_n + \sum_{t(E'')} v_t$ est pair, du type ″ si $K + \sum_{n(A')} v_n + \sum_{t(E')} v_t$ est impair.

5. Inversion par rapport à l'origine, ι [groupe D_{3d}]. —

$\Psi_{JKM}(\psi, \theta, \varphi) \rightarrow \Psi_{JKM}(\psi, \theta, \varphi)$,

$\Psi_{v_n}(q_n) \rightarrow \Psi_{v_n}(q_n)$ si la vibration n est A_g,

$\Psi_{v_n}(q_n) \rightarrow (-1)^{v_n} \Psi_{v_n}(q_n)$ si la vibration n est A_u,

$\Psi_{v_t l_t}(r_t, \chi_t) \rightarrow \Psi_{v_t l_t}(r_t, \chi_t)$ si la vibration t est E_g,

$\Psi_{v_t l_t}(r_t, \chi_t) \rightarrow (-1)^{v_t} \Psi_{v_t l_t}(r_t, \chi_t)$ si la vibration t est E_u ;

on obtient pour la transformation de Ψ_0 :

$$\Psi_0 \overset{\iota}{\rightarrow} (-1)^{\sum_{n(A_u)} v_n + \sum_{t(E_u)} v_t} \Psi_0 \ .$$

La fonction Ψ_0 est du type g ou u suivant que $\sum_{n(A_u)} v_n + \sum_{t(E_u)} v_t$ est pair ou impair.

Les résultats précédents montrent que les fonctions Ψ_0 sont des bases pour les représentations irréductibles des groupes C_3 et C_{3h}. Le type de symétrie de ces

fonctions dépend de la valeur des différents nombres quantiques qui caractérisent les états rotationnels ; il est indiqué, dans le tableau XIII pour le groupe C_3, dans le tableau XIV pour le groupe C_{3h}. Si la molécule appartient à l'un des groupes C_{3v}, D_3, D_{3h} ou D_{3d}, on est amené à utiliser, lorsque K ou l'un au moins des nombres quantiques l_t est différent de 0, des fonctions d'onde symétrisées de la forme

Tableau XIII. — *Groupe* C_3

	$K - \sum_t l_t = 3p$	$K - \sum_t l_t \neq 3p$
Ψ_0	A	E

$$\Psi_{\pm\,(v_n,\ldots,v_t,\ldots,l_t,\ldots,J,|K|,M)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \prod_n \Psi_{v_n}(q_n) \left[\Psi_{J,|K|,M}(\psi, \theta, \varphi) \prod_t \Psi_{v_t l_t}(r_t, \chi_t) \pm \right.$$

$$\left. \pm \Psi_{J,-|K|,M}(\psi, \theta, \varphi) \prod_t \Psi_{v_t,-l_t}(r_t, \chi_t) \right]. \qquad (20)$$

Si K et tous les nombres l_t sont nuls, on conserve la fonction Ψ_0 qui a, dans ce cas particulier, les mêmes propriétés de symétrie que Ψ_+.

Tableau XIV. — *Groupe* C_{3h}

	$K - \sum_t l_t = 3p$		$K - \sum_t l_t \neq 3p$	
	$K + \sum_{n(A'')} v_n + \sum_{t(E'')} v_t$		$K + \sum_{n(A'')} v_n + \sum_{t(E'')} v_t$	
	pair	impair	pair	impair
Ψ_0	A'	A''	E'	E''

Les fonctions (20) définissent alors des états rotationnels qui peuvent être classés en utilisant la symétrie complète du problème physique. Le type de symétrie de Ψ_+ (ou Ψ_0 si $K = l_t = \ldots = 0$) et Ψ_-, qui dépend de la valeur des nombres quantiques, est indiqué dans les tableaux XV à XVIII successivement pour les groupes C_{3v}, D_3, D_{3h} et D_{3d}.

Tableau XV. — *Groupe* C_{3v}

	$K - \sum_t l_t = 3p$		$K - \sum_t l_t \neq 3p$
	$J + K + \sum_t l_t + \sum_{n(A_2)} v_n$		
	pair	impair	
Ψ_+ (ou Ψ_0 si $K = l_t = \ldots = 0$)	A_1	A_2	E
Ψ_-	A_2	A_1	

TABLEAU XVI. — *Groupe* D_3

	$K - \sum_t l_t = 3p$		$K - \sum_t l_t \neq 3p$
	$J + \sum_t l_t + \sum_{n(A_2)} v_n$		
	pair	impair	
Ψ_+ (ou Ψ_0 si $K = l_t = ... = 0$)	A_1	A_2	E
Ψ_-	A_2	A_1	

A partir de ces tableaux, l'étiquetage des niveaux rotationnels correspondant à un état vibrationnel quelconque est déterminé sans ambiguïté. Dans les tableaux XIX et XX, nous avons indiqué, à titre d'exemple, les types de symétrie des niveaux rotationnels d'une molécule C_{3v} :

dans un état vibrationnel totalement symétrique (tableau XIX),

dans un état vibrationnel dégénéré caractérisé par $v_t = 1$, $|l_t| = 1$; la constante de Coriolis ζ_t est supposée positive (tableau XX).

Nous avons représenté dans ces tableaux tous les dédoublements possibles de niveaux sans tenir compte de leur ordre de grandeur ; dans le cas du dédoublement A_1A_2, nous avons supposé que la fonction symétrique Ψ_+ caractérise la composante supérieure du doublet A_1A_2 et la fonction Ψ_- la composante inférieure, ce qui revient à admettre que la constante de dédoublement W est positive. Pour une valeur négative de W, les états Ψ_+ et Ψ_-, ainsi que les indices 1 et 2 seraient permutés.

Les tableaux XIII à XVIII conduisent, pour les molécules C_3, C_{3h}, C_{3v}, D_3, D_{3h} et D_{3d}, à un étiquetage bien déterminé des niveaux rotationnels en fonction des nombres quantiques, que nous allons comparer à celui utilisé par d'autres auteurs. Tout d'abord, Herzberg indique ([15] p. 408) les propriétés de symétrie des niveaux rotationnels des molécules à axe de symétrie ternaire :

a) dans un état vibrationnel non dégénéré,

b) dans un état vibrationnel doublement dégénéré.

Rappelons que cet auteur établit les propriétés de symétrie des niveaux de vibration-rotation en utilisant seulement les types de symétrie définis à partir du sous-groupe des rotations de la molécule ; c'est pourquoi les niveaux rotationnels des molécules C_3, C_{3h} et C_{3v} sont caractérisés par les symboles A ou E, les niveaux des molécules D_3, D_{3h} et D_{3d} par les symboles A_1, A_2 ou E ; les symboles 1 et 2 relatifs au groupe C_{3v}, $'$ et $''$ relatifs aux groupes C_{3h} et D_{3h}, g et u relatifs au groupe D_3 sont définis par Herzberg uniquement pour les niveaux vibroniques.

On peut faire, au sujet des diagrammes (a) et (b) de la référence [15] les remarques suivantes :

a) le type de symétrie A ou E des différents niveaux rotationnels est identique à celui qui est déduit des tableaux XIII à XVIII ;

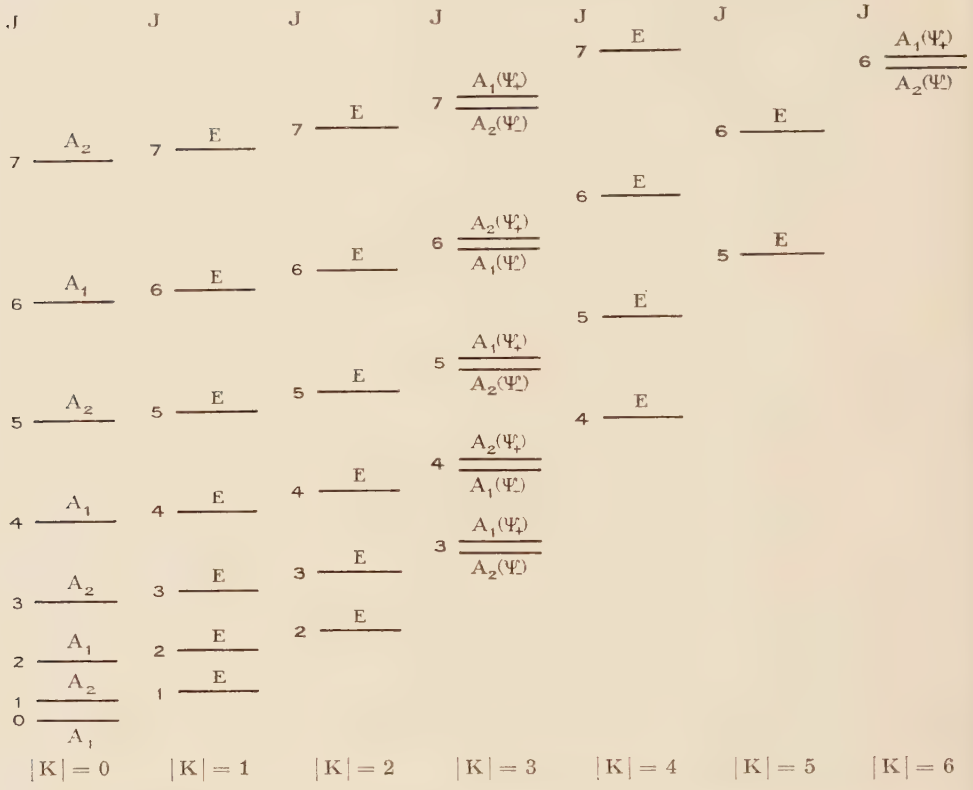
TABLEAU XVII. — *Groupe* D_{3h}

	$K - \sum_t l_t = 3p$				$K - \sum_t l_t \neq 3p$	
	$J + \sum_t l_t + \sum_{n(A_2)} v_n$					
	pair		impair			
	$K + \sum_{n(A'')} v_n + \sum_{t(E'')} v_t$					
	pair	impair	pair	impair	pair	impair
Ψ_+ (ou Ψ_0 si $K = l_t = \ldots = 0$)	A_1'	A_1''	A_2'	A_2''	E'	E''
Ψ_-	A_2'	A_2''	A_1'	A_1''		

TABLEAU XVIII. — *Groupe* D_{3d}

	$K - \sum_t l_t = 3p$				$K - \sum_t l_t \neq 3p$	
	$J + \sum_t l_t + \sum_{n(A_2)} v_n$					
	pair		impair			
	$\sum_{n(A_u)} v_n + \sum_{t(E_u)} v_t$					
	pair	impair	pair	impair	pair	impair
Ψ_+ (ou Ψ_0 si $K = l_t = \ldots = 0$)	A_{1g}	A_{1u}	A_{2g}	A_{2u}	E_g	E_u
Ψ_-	A_{2g}	A_{2u}	A_{1g}	A_{1u}		

TABLEAU XIX. — *Propriétés de symétrie des niveaux rotationnels d'une molécule* C_{3v} *dans un état vibrationnel totalement symétrique*



b) l'étiquetage A_1 ou A_2 des niveaux rotationnels des molécules D_3, D_{3h} et D_{3d} est lié à la parité du nombre quantique rotationnel J, mais ne dépend pas de K, en accord avec l'attribution des types de symétrie A_1, A_2 obtenue pour les mêmes molécules à partir des tableaux XVI, XVII et XVIII ;

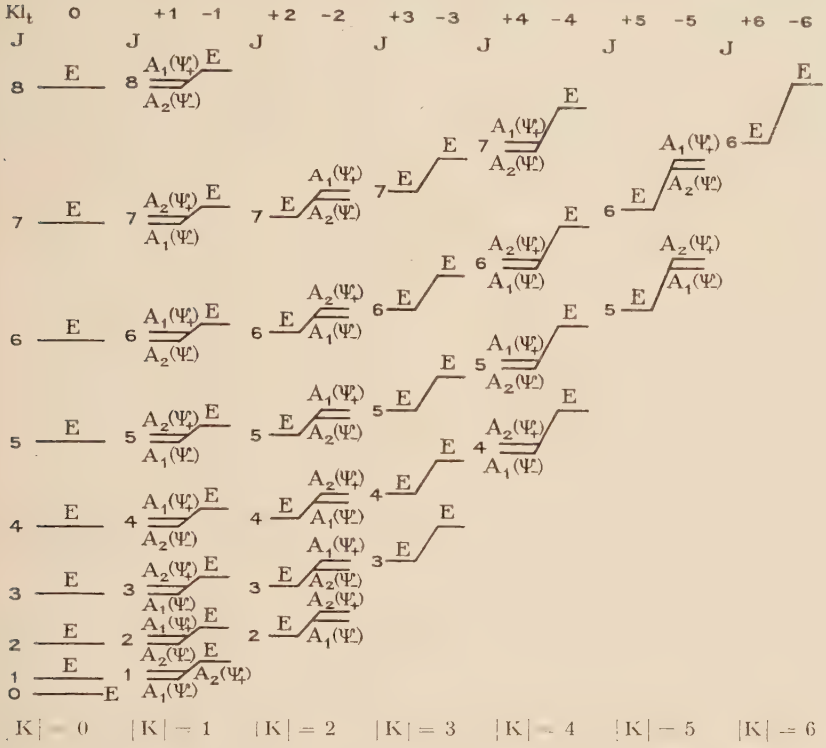
c) par contre, on remarque que les types de symétrie A_1 et A_2 relatifs au diagramme (b) sont établis sans tenir compte du nombre quantique l qui caractérise l'état vibrationnel dégénéré, alors que les types de symétrie A_1 et A_2, déterminés à partir des tableaux XVI, XVII, XVIII, dépendent de la parité des nombres l_t (ou v_t).

En définitive, pour obtenir, à partir des propriétés de symétrie définies au début de ce chapitre, un étiquetage des niveaux rotationnels identique à celui établi par Herzberg, nous serions amenée :

a) à modifier la fonction vibrationnelle $\Psi_{v_t l_t}(r_t, \chi_t)$ en remplaçant dans l'expression (19) le facteur de phase $(-1)^{(l_t-|l_t|)/2}$ par 1 [30] ;

[30] Rappelons que le facteur de phase $(-1)^{(l_t-|l_t|)/2}$ a été introduit dans la fonction vibrationnelle $\Psi_{v_t l_t}(r_t, \chi_t)$ pour que les éléments matriciels de l'oscillateur doublement dégénéré, calculés par Shaffer [19], soient corrects pour les valeurs négatives aussi bien que positives du nombre quantique l_t.

TABLEAU XX. — *Propriétés de symétrie des niveaux rotationnels d'une molécule C_{3v} dans l'état vibrationnel dégénéré $v_t = 1$, $|l_t| = 1$ ($\zeta_t > 0$)*



b) à supposer que les constantes responsables des dédoublements A_1A_2 dans les molécules D_3, D_{3h}, D_{3d} sont positives.

Rappelons que Hougen [13] a utilisé pour caractériser les niveaux rotationnels des molécules C_{3v} des types de symétrie A_1, A_2 et E appartenant au groupe complet de recouvrement de ces molécules. Ces types de symétrie sont définis à partir de deux opérations qui sont caractérisées, dans l'espace des rotations, par les mêmes transformations que $C_z(2\pi/3)$ et σ_0 indiquées dans le tableau XII. L'auteur obtient ainsi des types de symétrie A_1 et A_2 qui dépendent de la parité de J, en accord avec les types A_1 et A_2 que nous déduisons du tableau XV, mais dont il ne détermine pas la dépendance par rapport aux autres nombres quantiques, en particulier K et l_t. Néanmoins il attribue aux niveaux rotationnels relatifs

a) à un état vibrationnel A_1,

b) à un état vibrationnel E,

des types de symétrie A_1, A_2 et E qui le conduisent à des diagrammes identiques à ceux établis par Herzberg pour les molécules D_3, D_{3h} et D_{3d} (diagrammes a et b cités précédemment). Mais l'auteur ne précise pas comment il détermine ces types de symétrie qui, par ailleurs, sont différents de ceux indiqués dans les tableaux XX et XXI et relatifs aux mêmes états vibrationnels.

5. **Propriétés de symétrie en cas d'inversion ; molécules** XY_3. — La configuration d'équilibre des molécules pyramidales XY_3 telles que NH_3, PH_3, ... possède la symétrie C_{3v}. Toutefois, on sait que certaines de ces molécules présentent le phénomène d'inversion et que, pour interpréter correctement leurs spectres de vibration-rotation, on est amené à utiliser une fonction potentielle V dont la variation en fonction de la distance h de l'atome X au plan des Y, est représentée par la courbe tracée en trait plein dans la figure 2. Cette courbe comporte deux

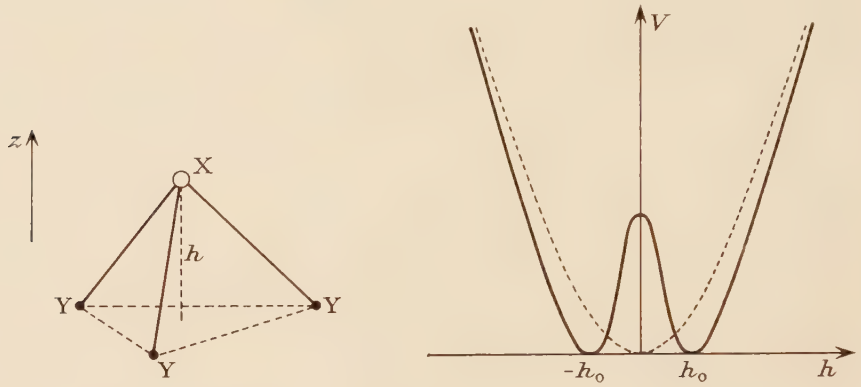


FIG. 2.

minima correspondant à deux configurations d'équilibre équivalentes de la molécule, caractérisées par h_0 et $-h_0$. L'hamiltonien de vibration-rotation possède alors la symétrie du groupe D_{3h} (et non plus C_{3v}) et les niveaux rotationnels peuvent être étiquetés en utilisant les types de symétrie de ce groupe.

On ne sait pas résoudre rigoureusement le problème vibrationnel lorsqu'il y a inversion ([31]). Néanmoins, on sait [15] que les niveaux d'énergie situés très loin au-dessus du pic de potentiel sont obtenus avec une bonne approximation si l'on utilise la fonction potentielle tracée en trait pointillé dans la figure 2. Par ailleurs, si l'on se limite à l'étude des premiers états vibrationnels excités, situés loin au-dessous du pic de potentiel, les niveaux vibrationnels sont très voisins de ceux calculés à partir de la fonction potentielle représentée en trait pointillé dans la figure 3 ; ces derniers niveaux forment deux séries confondues, correspondant respectivement à un mouvement de faible amplitude au voisinage de la configuration d'équilibre h_0 (série en trait pointillé de droite) et $-h_0$ (série de gauche). Chaque niveau noté v est doublement dégénéré et caractérisé simultanément par deux fonctions d'onde $\Psi_v^{(h_0)}$ et $\Psi_v^{(-h_0)}$. L'inversion a alors pour effet de lever la dégénérescence et de dédoubler chaque niveau en deux composantes (indiquées en trait plein dans la figure 3), dont les fonctions d'onde peuvent être écrites avec une bonne approximation, pour les premiers états vibrationnels du moins, sous la forme suivante :

$$(21)\quad \Psi_v^s = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\Psi_v^{(h_0)} + \Psi_v^{(-h_0)}\right), \qquad \Psi_v^a = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\Psi_v^{(h_0)} - \Psi_v^{(-h_0)}\right).$$

([31]) Le phénomène d'inversion a été étudié théoriquement par divers auteurs ; indiquons simplement ici l'article de Weeks, Hecht & Dennison [22] sur ce sujet.

$\Psi_v^{(h_0)}$ et $\Psi_v^{(-h_0)}$ sont les fonctions propres vibrationnelles d'un hamiltonien qui a la symétrie du groupe C_{3v} ; Ψ_s^v et Ψ_v^a peuvent être considérées comme les fonctions propres vibrationnelles d'un hamiltonien qui a la symétrie du groupe D_{3h}.

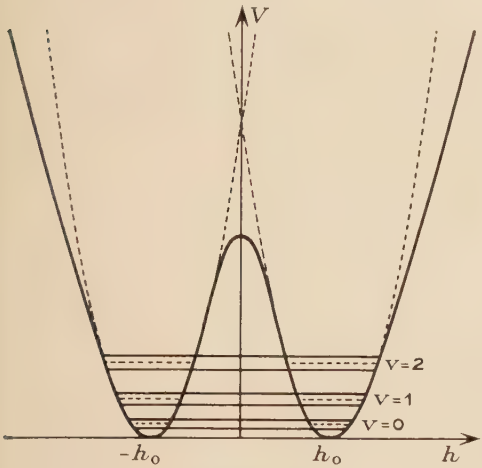


FIG. 3.

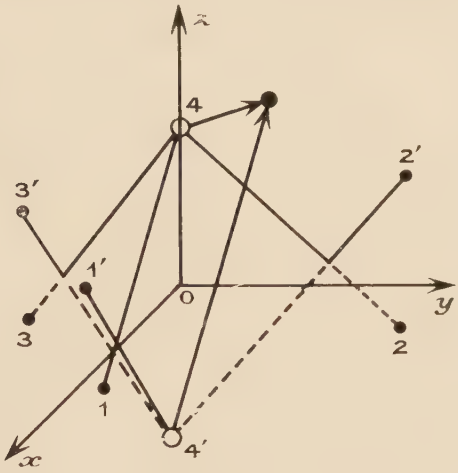


FIG. 4.

Les fonctions $\Psi_v^{(h_0)}$ et $\Psi_v^{(h_0)}$ peuvent être exprimées à l'aide des coordonnées normales habituelles. Soit en effet une configuration instantanée de la molécule XY_3, à laquelle on associe les deux configurations de référence équivalentes représentées par la figure 4 ([32]). Si la configuration instantanée est repérée à l'aide de la configuration 1234 qui lui est voisine, la fonction d'onde vibrationnelle peut être écrite à l'aide des six coordonnées normales habituelles q_1, q_2 relatives aux deux vibrations non dégénérées, q_{31}, q_{32}, q_{41}, q_{42} relatives aux deux vibrations doublement dégénérées :

$$\Psi_v^{(h_0)} = \Psi_{v_1}(q_1)\,\Psi_{v_2}(q_2) \prod_{t=3,4} \Psi_{v_t l_t}(r_t, \chi_t)\,.$$

Rappelons que les coordonnées normales $q_{s\sigma}$ sont liées aux déplacements cartésiens Δx_i, Δy_i, Δz_i des différents noyaux par la relation

$$q_{s\sigma} = \left(\frac{\lambda_s}{\hbar^2}\right)^{1/4} \sum_i \sum_\alpha l^\alpha_{i,s\sigma}\,\Delta\alpha_i \qquad (\alpha = x, y, z)\,,$$

où $\Delta\alpha_i = \alpha_i - \alpha_i^0$.

Si l'on tient compte du fait que les quatre coordonnées normales liées aux vibrations dégénérées ne dépendent pas des déplacements Δz_i, la fonction d'onde $\Psi_v^{(-h_0)}$ peut être écrite sous la forme

$$\Psi_v^{(-h_0)} = \Psi_{v_1 v_2}(q'_1, q'_2) \prod_{t=3,4} \Psi_{v_t l_t}(r_t, \chi_t)\,,$$

où q'_1 et q'_2 représentent les coordonnées obtenues en remplaçant z_i^0 par $-z_0^i$ dans les expressions de q_1 et de q_2. On voit aisément que les fonctions Ψ_v^s et Ψ_v^a définies par (21) peuvent être écrites sous la forme

([32]) Les conditions d'Eckart sont satisfaites aussi bien pour l'une que pour l'autre des deux configurations.

$$\Psi_v^s = \Phi_{v_1v_2}^s(q_1, q_2) \prod_{t=3,4} \Psi_{v_t l_t}(r_t, \chi_t) , \qquad \Psi_v^a = \Phi_{v_1v_2}^a(q_1, q_2) \prod_{t=3,4} \Psi_{v_t l_t}(r_t, \chi_t) ,$$

où

$$\Phi_{v_1v_2}^s(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\Psi_{v_1}(q_1) \Psi_{v_2}(q_2) + \Psi_{v_1v_2}(q_1' q_2') \right] ,$$

$$\Phi_{v_1v_2}^a(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\Psi_{v_1}(q_1) \Psi_{v_2}(q_2) - \Psi_{v_1v_2}(q_1' q_2') \right] .$$

On est alors amené, lorsqu'on étudie la vibration-rotation de la molécule XY_3, à écrire deux fonctions d'ordre 0 :

$$(22) \qquad \begin{aligned} \Psi_0^s &= \Psi_{JKM}(\psi, \theta, \varphi) \, \Phi_{v_1v_2}^s(q_1, q_2) \prod_{t=3,4} \Psi_{v_t l_t}(r_t, \chi_t) , \\ \Psi_0^a &= \Psi_{JKM}(\psi, \theta, \varphi) \, \Phi_{v_1v_2}^a(q_1, q_2) \prod_{t=3,4} \Psi_{v_t l_t}(r_t, \chi_t) . \end{aligned}$$

Les propriétés de symétrie de ces fonctions peuvent être étudiées dans le groupe D_{3h} en utilisant les opérations de symétrie $C_z(2\pi/3)$, σ_0, σ_h et $C_0(\pi)$ définies dans le tableau XII. Compte tenu du fait que les deux vibrations non dégénérées de la molécule XY_3 sont du type A_1 dans le groupe C_{3v}, on obtient les résultats suivants.

Opération $C_z(2\pi/3)$. —

$$\Psi_0^s \to \exp\left[\mathbf{i} \frac{2\pi}{3} \left(K - \sum_t l_t \right) \right] \Psi_0^s ; \qquad \Psi_0^a \to \exp\left[\mathbf{i} \frac{2\pi}{3} \left(K - \sum_t l_t \right) \right] \Psi_0^a .$$

Opération σ_0. —

$$\Psi_{0(K,l_t,\ldots)}^s \to (-1)^{J+K+\sum_t l_t} \Psi_{0(-K,-l_t,\ldots)}^s ; \quad \Psi_{0(K,l_t,\ldots)}^a \to (-1)^{J+K+\sum_t l_t} \Psi_{0(-K,-l_t,\ldots)}^a .$$

Opération σ_h. —

$$\Psi_{0(K,l_t,\ldots)}^s \to (-1)^K \Psi_{0(K,l_t,\ldots)}^s ; \qquad \Psi_{0(K,l_t,\ldots)}^a \to (-1)^{K+1} \Psi_{0(K,l_t,\ldots)}^a .$$

Opération $C_0(\pi)$. —

$$\Psi_{0(K,l_t,\ldots)}^s \to (-1)^{J+\sum_t l_t} \Psi_{0(K,-l_t,\ldots)}^s ; \qquad \Psi_{0(K,l_t,\ldots)}^a \to (-1)^{J+\sum_t l_t+1} \Psi_{0(-K,l_t,\ldots)}^a .$$

Si K et tous les nombres quantiques l_t sont nuls, les fonctions Ψ_0^s et Ψ_0^a définies par (22) sont des bases pour les représentations irréductibles du groupe D_{3h}. Si K ou l'un au moins des nombres l_t est différent de 0, on est amené à construire les fonctions symétriques et antisymétriques suivantes :

$$(23) \qquad \begin{aligned} \Psi_{\pm(v_n,\ldots v_t,\ldots l_t,\ldots,J,|K|,M)}^s &= \frac{1}{\sqrt{2}} \Phi_{v_1v_2}^s \Big[\Psi_{J,|K|,M}(\psi, \theta, \varphi) \prod_{t=3,4} \Psi_{v_t,l_t}(r_t, \chi_t) \pm \\ &\qquad \pm \Psi_{J,-K,M}(\psi, \theta, \varphi) \prod_{t=3,4} \Psi_{v_t,-l_t}(r_t, \chi_t) \Big] , \\ \Psi_{\pm(v_n,\ldots v_t,\ldots l_t,\ldots,J,K,M)}^a &= \frac{1}{\sqrt{2}} \Phi_{v_1v_2}^a \Big[\Psi_{J,|K|,M}(\psi, \theta, \varphi) \prod_{t=3,4} \Psi_{v_t,l_t}(r_t, \chi_t) \pm \\ &\qquad \pm \Psi_{J,-|K|,M}(\psi, \theta, \varphi) \prod_{t=3,4} \Psi_{v_t,-l_t}(r_t, \chi_t) \Big] . \end{aligned}$$

Le tableau XXI indique, en fonction de la valeur des nombres quantiques, le type de symétrie des états rotationnels d'une molécule XY_3 lorsque l'inversion n'est pas négligeable. Rappelons que, dans ce cas, le problème de vibration-rotation ayant la symétrie D_{3h}, les types 1 et 2 des niveaux rotationnels sont

définis au moyen de l'opération $C_0(\pi)$, alors qu'en l'absence d'inversion, le problème de vibration-rotation a la symétrie C_{3v} et les types 1 et 2 sont définis au moyen de l'opération σ_0. Compte tenu de cette remarque, on montre aisément que, lorsque le dédoublement d'inversion devient négligeable, les résultats du tableau XXI sont équivalents à ceux du tableau XV appliqués au modèle XY_3 (où il n'y a pas de vibration A_2).

TABLEAU XXI. — *Type de symétrie des niveaux rotationnels d'une molécule* XY_3 *lorsque le dédoublement d'inversion n'est pas négligeable (symétrie* D_{3h})

	$K - \sum_t l_t = 3p$				$K \quad \sum_t l_t \neq 3p$	
	$J + \sum_t l_t$					
	pair		impair			
	K pair	K impair	K pair	K impair	K pair	K impair
Ψ^s_+ (ou Ψ^s_0 si $K = l_t = \ldots = 0$)	A'_1	A''_1	A'_2	A''_2	E'	E''
Ψ^s_-	A'_2	A''_2	A'_1	A''_1		
Ψ^a_+ (ou Ψ^a_0 si $K = l_t = \ldots = 0$)	A''_2	A'_2	A''_1	A'_1	E''	E'
Ψ^a_-	A''_1	A'_1	A''_2	A'_2		

Dans les tableaux XXII et XXIII, nous avons indiqué, en tenant compte de l'inversion, le type de symétrie des niveaux rotationnels d'une molécule XY_3 :

dans un état vibrationnel totalement symétrique,

dans un état vibrationnel dégénéré caractérisé par $v_t = 1$, $|l_t| = 1$; la constante de Coriolis ζ_t est supposée positive.

Dans ces tableaux, nous avons admis, comme on le fait habituellement, que la composante inférieure du doublet d'inversion correspond toujours à l'état vibrationnel symétrique Φ^s_v, la composante supérieure à Φ^a_v.

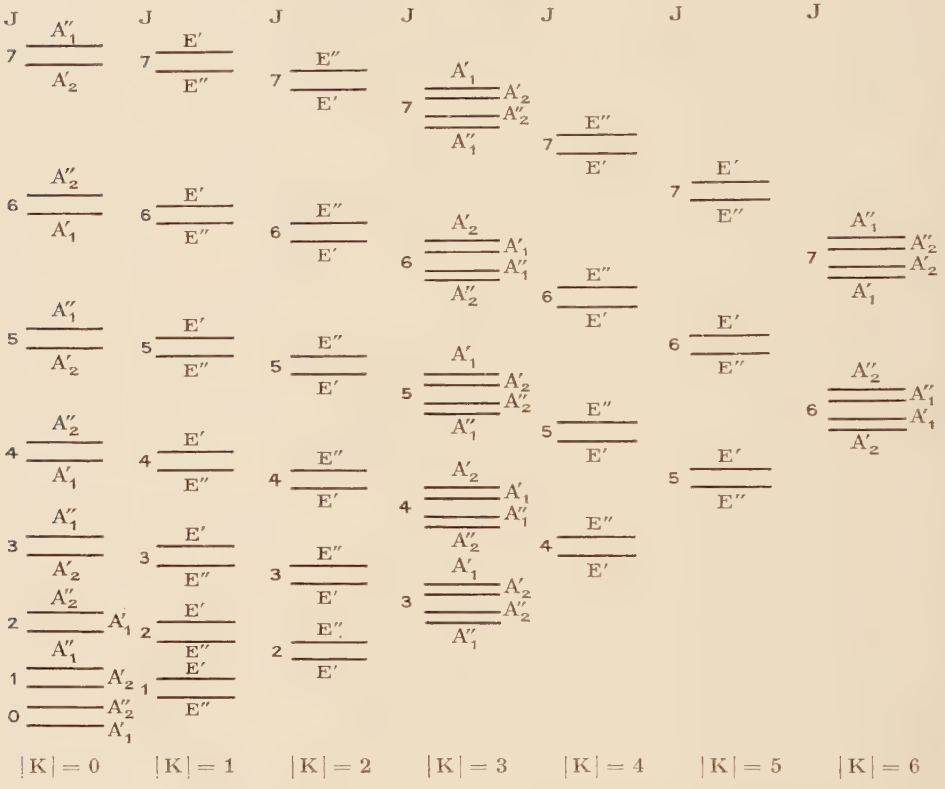
D'autre part, pour les dédoublements A_1A_2, nous avons supposé, comme précédemment, que les fonctions Ψ^s_+ et Ψ^a_+ caractérisent les composantes supérieures, les fonctions Ψ^s_- et Ψ^a_- les composantes inférieures des doublets, c'est-à-dire que les constantes responsables de ces dédoublements sont positives.

Herzberg a attribué aux niveaux rotationnels des molécules XY_3 des types de symétrie A et E, + et — qui sont indiqués dans la référence [15], page 412 :

a) pour un état vibrationnel totalement symétrique A_1,

b) pour un état vibrationnel dégénéré.

TABLEAU XXII. — *Propriétés de symétrie des niveaux rotationnels d'une molécule* XY_3 *présentant l'inversion, dans un état vibrationnel totalement symétrique*



Si nous comparons ces diagrammes aux tableaux XXII et XXIII, nous remarquons que :

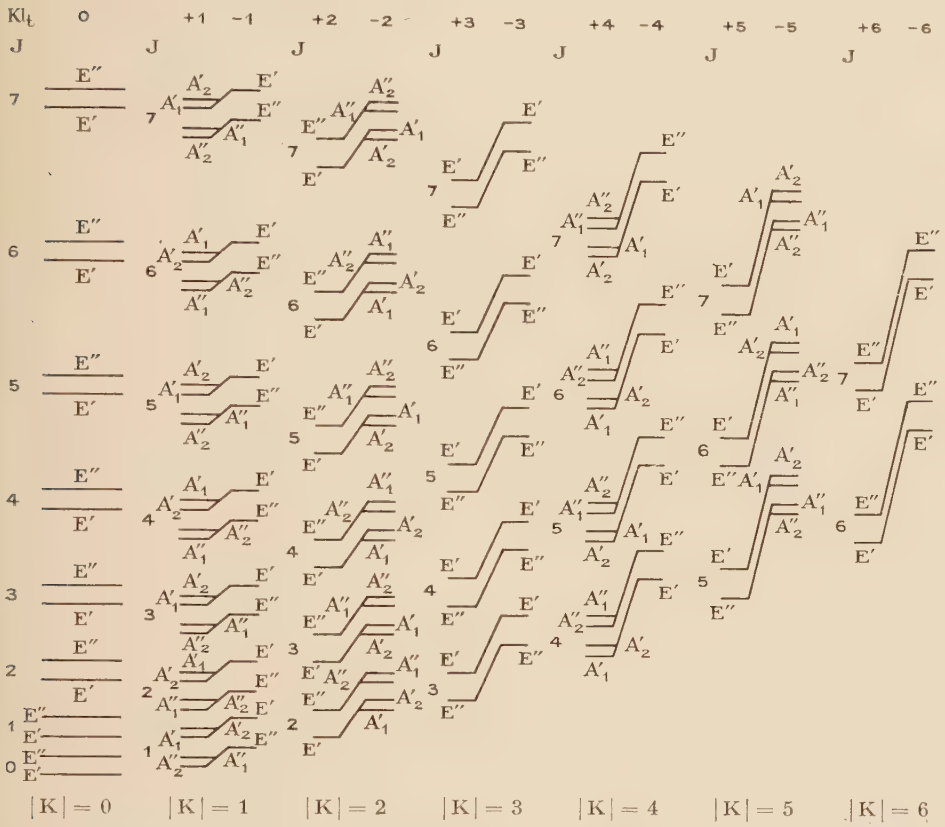
a) les types de symétrie A et E attribués aux niveaux sont identiques chez les deux auteurs ;

b) les types de symétrie + et — établis par Herzberg sont équivalents aux symboles ′ et ″ que nous établissons à partir de l'opération σ_h définie dans le tableau XII ;

c) Herzberg n'indique pas les types de symétrie 1 et 2 appartenant également au groupe D_{3h} et que nous déterminons à partir de l'opération $C_0(\pi)$.

6. **Propriétés de symétrie des fonctions de spin nucléaire ; poids statistique des niveaux de vibration-rotation.** — L'étude des propriétés de symétrie de la fonction de spin nucléaire et de la fonction d'onde totale de vibration-rotation permet de déterminer les poids statistiques des niveaux rotationnels. Pour calculer ces poids statistiques, il n'est pas nécessaire d'étudier les propriétés relatives au groupe de symétrie complet de la molécule, il suffit d'utiliser le sous-groupe des rotations et, dans ce cas, la définition des types de symétrie ne comporte pas de difficulté. On montre ainsi [15, 16, 23], par exemple, qu'une molécule XY_3 ou

TABLEAU XXIII. — *Propriétés de symétrie des niveaux rotationnels d'une molécule* XY_3 *présentant l'inversion, dans l'état vibrationnel dégénéré* $v_t = 1$, $|l_t| = 1$ ($\zeta_t > 0$)



ZXY_3 possède, si l'on ne tient pas compte des interactions dues au spin nucléaire, huit fonctions de spin équivalentes qui se répartissent ainsi :

4 A + 2 E, si la molécule est de la forme ZXY_3 ou XY_3 sans inversion ;

4 A_1 + 2 E, si la molécule est de la forme XY_3 avec inversion.

Par ailleurs, compte tenu du principe d'exclusion de Pauli, la fonction d'onde totale de vibration-rotation doit appartenir au type de symétrie A dans le premier cas ; dans le deuxième cas, elle doit appartenir au type A_1 ou A_2 suivant que les trois noyaux identiques obéissent à la statistique de Bose (cas de ND_3 par exemple) ou de Fermi (cas de NH_3).

Le poids statistique des niveaux rotationnels est déterminé par le nombre de fonctions de spin que l'on peut associer à la fonction d'espace pour que la fonction d'onde totale ait la symétrie convenable ([33]). On explique ainsi, d'une part, l'absence des états rotationnels A_2 dans la molécule ND_3 et A_1 dans NH_3, d'autre part les alternances d'intensité observées dans la structure rotationnelle des bandes de vibration-rotation.

([33]) Pour plus de détails, voir par exemple les références [15] et [16].

IV. Diagonalisation de la matrice $[H^+]$. Expression de l'énergie de vibration-rotation

Le calcul des valeurs propres de la matrice $[H^+]$ peut être simplifié si l'on tient compte des propriétés de symétrie établies dans le chapitre précédent. En particulier, nous allons montrer que les éléments matriciels non diagonaux de $[H^+]$ possèdent, du fait de la symétrie de la molécule, un certain nombre de propriétés qui permettent la factorisation de la matrice $[H^+]$.

1. **Propriétés des éléments matriciels non diagonaux de** $[H^+]$. — Un opérateur quelconque appartenant au développement de $[H^+]$ indiqué dans le tableau I, peut s'écrire sous la forme

$$O = Z\, P^{i} \prod_{n} r_n^{2j} \prod_{t} r_t^{2k} ,$$

où P, r_n, r_t représentent indifféremment, le premier l'un des opérateurs rotationnels P_x, P_y, P_z, le deuxième l'un des opérateurs q_n ou p_n relatifs à la vibration non dégénérée n, le troisième l'un des opérateurs q_{t_1}, q_{t_2}, p_{t_1} ou p_{t_2} relatifs à la vibration dégénérée t. Un élément non diagonal de O, caractérisé par les sauts quantiques ΔK, Δl_t, ..., est égal à [34]

$$(K, l_t, \ldots \mid O \mid K + \Delta K, l_t + \Delta l_t, \ldots) =$$

$$= Z \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} \Psi^*_{J,K,M}(\psi, \theta, \varphi)\, P^{i}\, \Psi_{J,K+\Delta K,M}(\psi, \theta, \varphi) \sin\theta \, d\theta \, d\psi \, d\varphi \times$$

$$\times \prod_{n} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*_{v_n}(q_n)\, r_n^{2j}\, \Psi_{v_n}(q_n)\, dq_n \prod_{t} \int_0^{\infty}\int_0^{2\pi} \Psi^*_{v_t,l_t}(r_t, \chi_t)\, r_t^{2K}\, \Psi_{v_t,l_t-\Delta l_t}(r_t, \chi_t)\, r_t\, dr_t\, d\chi_t ,$$

où les fonctions d'onde rotationnelles et vibrationnelles sont définies par les relations (17) à (19).

En utilisant les propriétés analytiques des polynômes de Jacobi pour la fonction rotationnelle, des polynômes de Laguerre pour la fonction vibrationnelle $\Psi_{v_t l_t}(r_t, \chi_t)$ (voir [24] p. 585 et 594), on montre qu'il existe, entre les éléments matriciels non diagonaux de $[H^+]$, la relation suivante [35] :

$$(24) \quad (-K - \Delta K, -l_t - \Delta l_t, \ldots \mid H^+ \mid -K, -l_t, \ldots) =$$
$$= (-1)^{\Delta K} (K, l_t, \ldots \mid H^+ \mid K + \Delta K, l_t + \Delta l_t, \ldots) .$$

La matrice $[H^+]$ étant hermitienne, on a aussi

$$(25) \quad (K + \Delta K, l_t + \Delta l_t, \ldots \mid H^+ \mid K, l_t, \ldots) =$$
$$= (K, l_t, \ldots \mid H^+ \mid K + \Delta K, l_t + \Delta l_t, \ldots)^* .$$

Des relations (24) et (25), on déduit

$$(26) \quad (K, l_t, \ldots \mid H^+ \mid K + \Delta K, l_t + \Delta l_t, \ldots) =$$
$$= (-1)^{\Delta K} (-K, -l_t, \ldots \mid H^+ \mid -K - \Delta K, -l_t - \Delta l_t, \ldots)^* .$$

Par ailleurs, lorsque la molécule possède des propriétés de symétrie, on peut

[34] Rappelons que les éléments matriciels de $\mid H^+ \mid$ sont diagonaux par rapport à tous les nombres quantiques v_s.

[35] Cette relation tient compte du fait que les éléments matriciels de $[H^+]$ sont caractérisés par des sauts quantiques Δl_t, $\Delta l_{t'}$, ... pairs.

écrire des relations supplémentaires exprimant l'invariance d'un élément matriciel quelconque non nul

$$(27) \qquad (K, l_t, ... \mid H^+ \mid K + \Delta K, l_t + \Delta l_t, ...)$$

lorsqu'on effectue les différentes opérations appartenant au groupe de symétrie de la molécule. En utilisant les résultats du paragraphe III.4 relatifs aux propriétés de symétrie des fonctions $\Psi_{J,K,M}(\psi, \theta, \varphi)$ et $\Psi_{v_t l_t}(r_t, \chi_t)$, nous avons obtenu les relations suivantes.

Groupes C_3, C_{3h}, C_{3v}, D_3, D_{3h}, D_{3d}. —

$$(K, l_t, ... \mid H^+ \mid K + \Delta K, l_t + \Delta l_t, ...) =$$
$$= \exp\left[i\frac{2\pi}{3}\left(\Delta K - \sum_t \Delta l_t\right)\right](K, l_t, ... \mid H^+ \mid K + \Delta K, l_t + \Delta l_t, ...).$$

Cette relation exprime l'invariance de l'élément matriciel (27) lorsqu'on effectue l'opération $C_z(2\pi/3)$; elle n'est vérifiée que si

$$\Delta K - \sum_t \Delta l_t = 3p \qquad (p = 0, \pm 1, ...) ;$$

tous les éléments qui ne satisfont pas cette relation sont nuls. Ce résultat est identique à celui précédemment obtenu par G. Amat [9] et que nous avons utilisé dans le chapitre II pour déterminer les éléments matriciels non nuls dans la matrice $[H^+]$.

Groupes C_{3h}, D_{3h}. —

$$(28) \qquad (K, l_t, ... \mid H^+ \mid K + \Delta K, l_t + \Delta l_t, ...) =$$
$$= (-1)^{\Delta K}(K, l_t, ... \mid H^+ \mid K + \Delta K, l_t + \Delta l_t, ...).$$

Cette relation, qui exprime l'invariance de l'élément matriciel (27) lorsqu'on effectue l'opération σ_h, n'est vérifiée que si ΔK est pair. On en déduit que, dans les problèmes à symétrie C_{3h} ou D_{3h}, tous les éléments matriciels caractérisés par ΔK impair sont nuls.

Groupe C_{3v}. —

$$(29) \qquad (K, l_t, ... \mid H^+ \mid K + \Delta K, l_t + \Delta l_t, ...) =$$
$$= (-1)^{\Delta K}(-K, -l_t, ... \mid H^+ \mid -K - \Delta K, -l_t - \Delta l_t, ...).$$

Cette relation exprime l'invariance de l'élément matriciel (27) lorsqu'on effectue l'opération σ_0. Associée à la relation (26) elle permet d'établir que, dans les problèmes à symétrie C_{3v}, tous les éléments matriciels non nuls sont caractérisés par des coefficients réels.

Groupe D_3. —

$$(30) \qquad (K, l_t, ... \mid H^+ \mid K + \Delta K, l_t + \Delta l_t, ...) =$$
$$= (-K, -l_t, ... \mid H^+ \mid -K - \Delta K, -l_t - \Delta l_t, ...).$$

Cette relation exprime l'invariance de l'élément matriciel (27) lorsqu'on effectue l'opération $C_0(\pi)$. Des relations (26) et (30), on déduit que dans les problèmes à symétrie D_3, les éléments matriciels caractérisés par ΔK pair ont un coefficient réel, les éléments caractérisés par ΔK impair ont un coefficient imaginaire pur.

Groupe D_{3h}. — Les relations (26), (28) et (30) existent simultanément. Dans ce cas, seuls les éléments matriciels caractérisés par ΔK pair sont différents de 0 et possèdent un coefficient réel.

Groupe D_{3d}. — On utilise généralement, dans ce groupe, comme deuxième

élément de symétrie pour orienter les bases (q_{t_1}, q_{t_2}), l'opération $C_0(\pi)$. Les éléments matriciels de $[H^+]$ possèdent alors simultanément les propriétés (26) et (30) [l'invariance de l'élément (27) par rapport à l'inversion se traduit par une identité et n'introduit pas de relation nouvelle] ; les éléments matriciels ont alors, comme dans le groupe D_3, un coefficient réel si ΔK est pair, un coefficient imaginaire pur si ΔK est impair ([36]).

Dans les problèmes à symétrie C_3 et C_{3h}, les éléments matriciels de $[H^+]$ comportent en général une partie réelle et une partie imaginaire.

Les coefficients des éléments matriciels de h_2^+, calculés dans les références [10], [11] et [12] pour des molécules appartenant à divers groupes de symétrie, sont en accord avec les propriétés énoncées ci-dessus.

2. **Factorisation de la matrice** $[H^+]$. — Compte tenu de l'ensemble des propriétés de symétrie étudiées précédemment, la matrice $[H^+]$ peut être factorisée et obtenue sous une forme complètement réduite. En effet,

a) dans tous les problèmes à symétrie ternaire, la matrice $[H^+]$, représentée dans le système des fonctions de base Ψ_0, est décomposée par simple réarrangement des lignes et des colonnes en trois sous-matrices : l'une du type A qui contient toutes les fonctions de base caractérisées par des nombres quantiques K, l_t, ... liés par la relation $K - \sum_t l_t = 3p$, les deux autres du type E qui contiennent les fonctions caractérisées par des nombres quantiques K, l_t, ... tels que $K - \sum_t l_t \neq 3p$. Les deux matrices E ne sont généralement pas identiques, mais possèdent néanmoins les mêmes valeurs propres ([37]) ; si la molécule appartient à l'un des groupes C_{3h}, D_{3h}, D_{3d}, la décomposition est plus complète et chaque matrice A ou E est elle-même scindée en deux sous-matrices notées A′, A″ ou E′, E″ pour les groupes C_{3h} et D_{3h}, A_g, A_u ou E_g, E_u pour le groupe D_{3d} ;

b) si la molécule appartient à l'un des groupes C_{3v}, D_3, D_{3h}, D_{3d}, chaque sous-matrice de type A peut elle-même être décomposée en deux matrices de types A_1 et A_2, si l'on substitue aux fonctions Ψ_0 les fonctions symétriques et antisymétriques Ψ_+ et Ψ_- définies par les expressions (20).

3. **Energie de vibration-rotation relative à divers états vibrationnels.** — Nous avons calculé l'énergie de vibration-rotation relative à divers états vibrationnels

([36]) La valeur des coefficients, dans le développement de H^+, dépend des éléments de symétrie qui ont été choisis pour orienter les bases (q_{t_1}, q_{t_2}) par rapport à la base (x, y). Ainsi, si on utilisait comme deuxième élément orienteur, au lieu de $C_0(\pi)$, l'opération σ_d qui appartient également au groupe D_{3d}, les coefficients de tous les éléments matriciels seraient réels.

([37]) Les deux matrices E sont identiques lorsque la molécule appartient à l'un des groupes D_3, D_{3h} ou D_{3d} [deuxième élément orienteur $C_0(\pi)$]. Pour les groupes C_{3v} et D_{3d} [deuxième élément orienteur σ_v] elles diffèrent par les éléments non diagonaux caractérisés par ΔK impair, qui ont des signes opposés dans les deux matrices { on obtiendrait des matrices identiques en introduisant, dans l'expression (17) de la fonction d'onde rotationnelle, un facteur de phase supplémentaire par exemple, égal à $(-1)^{(|K|-K)/2}$, mais alors la valeur des éléments matriciels ne serait plus conforme à celle des éléments de Klein [18] }. Lorsque la molécule appartient au groupe C_{3h}, les deux matrices E sont conjuguées ; enfin, lorsque la molécule appartient au groupe C_3, les deux matrices E sont caractérisées par des éléments non diagonaux qui sont conjugués si ΔK est pair, conjugués et opposés si ΔK est impair.

et valable pour les molécules appartenant aux groupes C_{3v}, D_3, D_{3h} et D_{3d} [38]. Nous avons étudié successivement les états dans lesquels aucune vibration dégénérée n'est excitée, une seule vibration dégénérée est excitée par 1, puis 2 et 3 quanta ($v_t = 1, 2, 3$), enfin deux vibrations dégénérées t et t' sont excitées simultanément par 1 quantum ($v_t = v_{t'} = 1$) ; le nombre de vibrations non dégénérées excitées est, dans chaque cas, supposé quelconque.

Pour chacun de ces états vibrationnels, nous avons étudié séparément les trois cas :

$$J \simeq K \simeq 30 ; \quad J \simeq 30, \ K \simeq 1 ; \quad J \simeq K \simeq 1 ;$$

suivant la valeur des nombres quantiques J et K, les éléments qui figurent dans la matrice $[H^+]$ sont donnés par le tableau VIII, IX ou X. Celle-ci est ensuite factorisée comme il est indiqué dans le paragraphe précédent.

Pour obtenir les niveaux d'énergie, on peut alors, si tous les éléments non diagonaux contribuent à l'énergie par résonance faible, utiliser un calcul de perturbation. Nous avons, par cette méthode, déterminé l'énergie de vibration-rotation :

dans un état vibrationnel où aucune vibration dégénérée n'est excitée, lorsque $J \simeq K \simeq 1$, $J \simeq K \simeq 30$, $J \simeq 30$, $K \simeq 1$; les résultats sont indiqués dans les parties 1A, 1B, 1C du tableau XXIV [39] ;

dans un état vibrationnel caractérisé par $v_t = 1$, $| l_t | = 1$, lorsque $J \simeq K \simeq 1$ et $J \simeq K \simeq 30$; les résultats sont contenus dans les parties 2A et 2B du tableau XXIV ;

dans un état vibrationnel caractérisé par $v_t = 2$, $| l_t | = 0$ et 2, lorsque $J \simeq K \simeq 1$ et $J \simeq K \simeq 30$; les résultats sont indiqués dans les parties 3 du tableau XXIV pour $l_t = 0$, et dans les parties 4 pour $| l_t | = 2$;

dans un état vibrationnel caractérisé par $v_t = 3$, $| l_t | = 1$ et 3, lorsque $J \simeq K \simeq 1$ et $J \simeq K \simeq 30$; les résultats sont indiqués dans les parties 5 du tableau XXIV pour $| l_t | = 1$ et dans les parties 6 pour $| l_t | = 3$.

dans un état vibrationnel caractérisé par $v_t = v_{t'} = 1$, $| l_t + l_{t'} | = 0$ et 2, lorsque $J \simeq K \simeq 30$; les résultats sont indiqués dans la partie 7B du tableau XXIV pour $l_t + l_{t'} = 0$ et dans la partie 8B pour $| l_t + l_{t'} | = 2$.

Lorsque la matrice comporte hors de la diagonale principale au moins un élément qui contribue à l'énergie par résonance forte, la méthode générale, pour calculer les niveaux d'énergie, consiste à diagonaliser la matrice $[H^+]$ par rapport aux éléments responsables de la résonance forte, puis à calculer la contribution des autres éléments par perturbation. Pour calculer l'énergie dans l'état caractérisé par $v_t = 1$, lorsque $J \simeq 30$, $K \simeq 1$ et par $v_t = v_{t'} = 1$, lorsque $J \simeq K \simeq 1$, nous avons été amenée ainsi à résoudre des équations séculaires de degré 2. Les résultats sont contenus dans les parties 2C (état $v_t = 1$), 7A (état $v_t = v_{t'} = 1$, $l_t + l_{t'} = 0$) et 8A (état $v_t = v_{t'} = 1$, $| l_t + l_{t'} | = 2$) du tableau XXIV. Les expressions indiquées dans ces trois parties sont des fonctions très compliquées des nombres quantiques rotationnels, assez peu utilisables sous leur forme

[38] Ces quatre groupes comprennent la quasi-totalité des molécules à axe de symétrie ternaire connues.

[39] Dans le tableau XXIV, les parties A, B, C sont relatives respectivement aux cas $J \simeq K \simeq 1$; $J \simeq K \simeq 30$; $J \simeq 30$, $K \simeq 1$.

générale pour l'étude des spectres. Enfin, pour calculer l'énergie relative aux différents états caractérisés par $v_t = 2, 3$, $v_t = v_{t'} = 1$, lorsque $J \simeq 30$, $K \simeq 1$, il faut résoudre des équations séculaires de degré supérieur à 2. On ne peut, dans ces cas, obtenir une expression générale de l'énergie de vibration-rotation.

Dans le tableau XXIV, les énergies sont explicitées en fonction des nombres quantiques rotationnels. Les coefficients des différents termes comportent une partie principale notée a et, éventuellement, des termes correctifs notés b et c, qui dépendent des nombres quantiques vibrationnels et sont explicités dans le tableau VII. Les parties a, b, c contribuent à l'énergie à des ordres différents qui sont indiqués dans les colonnes de droite du tableau.

Lorsqu'un niveau rotationnel, caractérisé par une valeur de $|K|$, $K\,l_t$ ou $|K - l_t|$, est dédoublé, on obtient l'énergie des deux composantes en utilisant successivement la première et la deuxième expressions indiquées pour cette valeur ou bien, s'il n'y a qu'une seule expression, en utilisant d'abord tous les signes supérieurs, puis tous les signes inférieurs qui figurent dans cette expression. Lorsque le dédoublement lève la dégénérescence entre une composante symétrique et une composante antisymétrique (dédoublement A_1A_2), la première valeur de l'énergie correspond toujours à l'état symétrique Ψ_+, la deuxième à l'état antisymétrique Ψ_-.

Enfin, rappelons que dans les parties notées A, qui donnent l'énergie lorsque les nombres quantiques J et K sont petits, les contributions dues aux opérateurs rotationnels sont exprimées jusqu'au sixième ordre et les contributions dues aux opérateurs vibrationnels jusqu'au quatrième ordre seulement.

V. **Fréquences d'absorption de vibration-rotation et de rotation pure pour les molécules appartenant au groupe de symétrie C_{3v}**

Nous avons calculé les fréquences de diverses transitions de vibration-rotation et de rotation pure valables pour des molécules appartenant au groupe de symétrie C_{3v} ; ce groupe comprend, en effet, un nombre important de molécules simples qui se prêtent bien à des études à haute résolution, comme les halogénures de méthyle et leurs dérivés isotopiques, les molécules pyramidales telles que NH_3, AsH_3, PH_3 et leurs dérivés deutérés.

Rappelons que les molécules appartenant au groupe C_{3v} possèdent un moment dipolaire permanent dirigé suivant l'axe moléculaire oz ; ces molécules donnent lieu à des transitions de rotation pure et à deux types de transitions de vibration-rotation :

les bandes parallèles caractérisées par un moment de transition vibrationnel dû à la composante M_z du moment dipolaire ; ces bandes correspondent le plus souvent à des transitions entre deux états vibrationnels non dégénérés ;

les bandes perpendiculaires caractérisées par un moment de transition vibrationnel dû à une composante du moment dipolaire perpendiculaire à l'axe moléculaire ; ces bandes correspondent généralement à des transitions entre deux états vibrationnels dont l'un est non dégénéré et l'autre doublement dégénéré.

TABLEAU XXIV. — *Energies de vibration-rotation valables pour les molécules appartenant aux groupes de symétrie* C_{3v}, D_3, D_{3h}, D_{3d} [40]

1A) $v_t = \ldots = 0$;
v_n, ..., $v_{n'}$, ... quelconques ; $J \simeq K \simeq 1$

Contributions	k		
	a	*b*	*c*
E_v/hc	0	2	4
$+ B_v^{xx} J(J+1)$	2	4	6
$+ (B_v^{zz} - B_v^{xx}) K^2$	2	4	6
$- D_e^J J^2 (J+1)^2$	6		
$- D_e^{JK} J(J+1) K^2$	6		
$- D_e^K K^4$	6		

1B) $v_t = \ldots = 0$;
v_n, ..., $v_{n'}$, ... quelconques ; $J \simeq K \simeq 30$

Contributions	k		
	a	*b*	*c*
E_v/hc	0	2	4
$+ B_v^{xx} J(J+1)$	0	2	4
$+ (B_v^{zz} - B_v^{xx}) K^2$	0	2	4
$- D_v^J J^2 (J+1)^2$	2	4	
$- D_v^{JK} J(J+1) K^2$	2	4	
$- D_v^K K^4$	2	4	
$+ H^J J^3 (J+1)^3$	4		
$+ H^{JJK} J^2 (J+1)^2 K^2$	4		
$+ H^{JKK} J(J+1) K^4$	4		
$+ H^K K^6$	4		

(40) L'indice n caractérise les vibrations non dégénérées de type A_1, l'indice n' les vibrations de type A_2.

TABLEAU XXIV (*suite*). — 1C) $v_t = \ldots = 0$; $v_n, \ldots, v_{n'}, \ldots$ quelconques ; $J \simeq 30$, $K \simeq 1$

Contributions	k		
	a	*b*	*c*
$E_v/h\,c$	0	2	4
$+ B_v^{xx}\, J(J+1)$	0	2	4
$+ (B_v^{zz} - B_v^{xx})\, K^2$	2	4	
$- D_v^J\, J^2 (J+1)^2$	2	4	
$- D_e^{JK}\, J(J+1)\, K^2$	4		
$+ H^J\, J^3 (J+1)^3$	4		
$\lvert K \rvert \neq 3$: $+ \dfrac{q_3^2}{3 (B_e^{zz} - B_e^{xx})} \{ (2K - 3)[J(J+1) - K(K-1)][J(J+1) - (K-1)(K-2)][J(J+1) - (K-2)(K-3)] -$ $- (2K+3)[J(J+1) - K(K+1)][J(J+1) - (K+1)(K+2)][J(J+1) - (K+2)(K+3)] \}$	4		
$\mp f_6\, J(J+1)[J(J+1) - 2][J(J+1) - 6] \dfrac{3 q_3^2}{B_e^{zz} - B_e^{xx}} [J(J+1) - 12][J(J+1) - 20][J(J+1) - 30]$			
$\lvert K \rvert = 3$ (déd. $A_1 A_2$) : $- \left(f_6 - \dfrac{2 q_3^2}{B_e^{zz} - B_e^{xx}} \right) J(J+1)[J(J+1) - 2][J(J+1) - 6] -$ $- \dfrac{3 q_3^2}{B_e^{zz} - B_e^{xx}} [J(J+1) - 12][J(J+1) - 20][J(J+1) - 30]$	4		

2A) $v_t = 1$, $|l_t| = 1$; $v_{t'} = \ldots = 0$; $v_n, \ldots, v_{n'}, \ldots$ quelconques ; $J \simeq K \simeq 1$

Contributions	k		
	a	*b*	*c*
E_v/hc	0	2	4
$+ B_v^{xx} J(J+1)$	2	4	6
$+ (B_v^{zz} - B_v^{xx}) K^2$	2	4	6
$- 2(\zeta_t B^{zz})_v K l_t$	2	4	6
$- D_e^J J^2 (J+1)^2$	6		
$- D_e^{JK} J(J+1) K^2$	6		
$- D_e^K K^4$	6		
$+ \eta_t^J J(J+1) K l_t$	6		
$+ \eta_t^K K^3 l_t$	6		
$\dfrac{4 (q_{12}^t)^2 (2 K l_t + 1)[J(J+1) - K l_t (K l_t + 1)]}{B_e^{zz} - B_e^{xx} + 2 B_e^{zz} \zeta_t^z}$	6		
$K l_t \neq 1$: $+ (q_0^t)^2 [J(J+1) - K l_t (K l_t - 1)] \times \dfrac{J(J+1) - (K l_t - 1)(K l_t - 2)}{(K l_t - 1)(B_e^{zz} - B_e^{xx} - B_e^{zz} \zeta_t^z)}$	6		
$K l_t = 1$ (déd. A_1, A_2) : $+ 2 q_{eff}^t J(J+1)$	4	6	

2B) $v_t = 1$, $|l_t| = 1$; $v_{t'} = \ldots = 0$; $v_n, \ldots, v_{n'}, \ldots$ quelconques ; $J \simeq K \simeq 30$

Contributions	k		
	a	*b*	*c*
E_v/hc	0	2	4
$+ B_v^{xx} J(J+1)$	0	2	4
$+ (B_v^{zz} - B_v^{xx}) K^2$	0	2	4
$- 2(\zeta_t B^{zz})_v K l_t$	1	3	
$- D_v^J J^2 (J+1)^2$	2	4	
$D_v^{JK} J(J+1) K^2$	2	4	
$- D_v^K K^4$	2	4	
$+ \eta_t^J J(J+1) K l_t$	3		
$+ \eta_t^K K^3 l_t$	3		
$+ H^J J^3 (J+1)^3$	4		
$+ H^{JJK} J^2 (J+1)^2 K^2$	4		
$+ H^{JKK} J(J+1) K^4$	4		
$+ H^K K^6$	4		
$\dfrac{4 (q_{12}^t)^2 (2 K l_t + 1)[J(J+1) - K l_t (K l_t + 1)]}{B_e^{zz} - B_e^{xx} + 2 B_e^{zz} \zeta_t^z}$	4		

TABLEAU XXIV (*suite*). — 2C) $v_t = 1$, $|l_t| = 1$; $v_{t'} = \cdots = 0$; v_n, ..., $v_{n'}$, ... quelconques ; $J \simeq 30$, $K \simeq 1$

Contributions	k		
	a	b	c
$E_v/h\,c$			
$+ B_v^{zz} - B_v^{xx} - 2(\zeta_t B^{zz})_v$	0	2	4
	2	4	
$+ J(J+1)\left\{ \begin{matrix} B_v^{xx} \\ + \eta_t^J \end{matrix} \right. - D_e^{JK}$	0	2	4
	4		
$- D_v^J J^2 (J+1)^2$	2	4	
	4		
$+ H^J J^3 (J+1)^3$			
$+ (B_v^{zz} - B_v^{xx}) L^2$	2	4	
	4		
$- D_e^{JK} J(J+1) L^2$			
$\pm 2\sqrt{(B_e^{zz} - B_e^{xx} - B_e^{zz}\zeta_t^z)^2 L^2 + (q_0^t)^2 (a_{2,L-1}^+)^2}$	2		
$\pm \left\{ 2 q_0^t (a_{2,L-1}^+)^2 \left[\sum_s f_{22}^{t,s} (v_s + \tfrac{1}{2} g_s) + f_{22}^{t,J} J(J+1) \right] - 2 (B_e^{zz} - B_e^{xx} - B_e^{zz}\zeta_t^z) L^2 \right.$			
$\left. \times \left[\sum_s (\alpha_s^z - \alpha_s^x - \tfrac{1}{2}\eta_{ts})(v_s + \tfrac{1}{2} g_s) + (D_e^{JK} - \tfrac{1}{2}\eta_t^J) J(J+1) \right] \right\} / \sqrt{(B_e^{zz} - B_e^{xx} - B_e^{zz}\zeta_t^z)^2 L^2 + (q_0^t)^2 (a_{2,L-1}^+)^2}$	4		
$\left(|L| \neq 0 \right.$			
$\left. (L = K - l_t) \right)$			
$+ \dfrac{(a_{3,L-1}^+)^2 \left\{ 4 (q_0^t)^2 (a_{2,L-1}^+)^2 \left[q_3 (2L+1) - d_3^t \right] - 4 q_{12}^t q_0^t (2L+3) A_L^\perp + A_L^\pm A_{L+3}^\mp \left[q_3 (2L+5) + d_3^t \right] \right\}^2}{\left[4 (q_0^t)^2 (a_{2,L-1}^+)^2 + (A_L^\pm)^2 \right] \left[4 (q_0^t)^2 (a_{2,L+2}^+)^2 + (A_{L+3}^\mp)^2 \right] \left[T_L^\pm - T_{L+3}^+ \right]}$	4		
$+ \dfrac{(a_{3,L+1}^+)^2 \left\{ 4 (q_0^t)^2 (a_{2,L-1}^+)^2 \left[q_3 (2L+1) - d_3^t \right] - 4 q_{12}^t q_0^t (2L+3) A_L^\pm + A_L^\perp A_{L+3} \left[q_3 (2L+5) + d_3^t \right] \right\}^2}{\left[4 (q_0^t)^2 (a_{2,L-1}^+)^2 + (A_L^\pm)^2 \right] \left[4 (q_0^t)^2 (a_{2,L+2}^+)^2 + (A_{L+3}^-)^2 \right] \left[T_L^\pm - T_{L+3}^- \right]}$	4		

$\lvert L\rvert \neq 0,3$	$+\dfrac{(a^{+}_{3,L-2})^2\left\{4\,(q_0^t)^2\,(a^{+}_{2,L-4})^2\left[q_3\,(2L-5)-d_3^t\right]-4\,q_{12}^t\,q_0^t\,(2L-3)\,A^{+}_{L-3}+A^{+}_{L-3}\,A^{\pm}_{L}\left[q_3\,(2L-1)+d_3^t\right]\right\}^2}{\left[4\,(q_0^t)^2\,(a^{+}_{2,L-4})^2+(A^{+}_{L-3})^2\right]\left[4\,(q_0^t)^2\,(a^{+}_{2,L-1})^2+(A^{\pm}_{L})^2\right]\left[T^{\pm}_{L}-T^{+}_{L-3}\right]}$	4		
	$+\dfrac{(a^{+}_{3,L-2})^2\left\{4\,(q_0^t)^2\,(a^{+}_{2,L-4})^2\left[q_3\,(2L-5)-d_3^t\right]-4\,q_{12}^t\,q_0^t\,(2L-3)\,A^{-}_{L-3}+A^{-}_{L-3}\,A^{\pm}_{L}\left[q_3\,(2L-1)+d_3^t\right]\right\}^2}{\left[4\,(q_0^t)^2\,(a^{+}_{2,L-4})^2+(A^{-}_{L-3})^2\right]\left[4\,(q_0^t)^2\,(a^{+}_{2,L-1})^2+(A^{\pm}_{L})^2\right]\left[T^{\pm}_{L}-T^{-}_{L-3}\right]}$	4		
$\lvert L\rvert = 3$ (déd. A_1A_2)	$+f_{12}^t\left[1\mp\dfrac{3\,(B_e^{zz}-B_e^{xx}-B_e^{zz}\,\zeta_t^z)}{\sqrt{9\,(B_e^{zz}-B_e^{xx}-B_e^{zz}\,\zeta_t^z)^2+(q_0^t)^2\,(a^{+}_{2,2})^2}}\right]J\,(J+1)\left[J\,(J+1)-2\right]+$			
	$\mp\dfrac{(a^{+}_{3,1})^2\left[12\,q_{12}^t\,q_0^t-2\,q_0^t\,(q_3-d_3^t)\,J\,(J+1)-A_3^{\pm}\,(5\,q_3+d_3^t)\right]^2}{\left[4\,(q_0^t)^2\,(a^{+}_{2,2})^2+(A^{\pm}_{3})^2\right]\left[T^{\pm}_{3}-T^{-}_{0}\right]}$	4		
	$-f_{12}^t\left[1\mp\dfrac{3\,(B_e^{zz}-B_e^{xx}-B_e^{zz}\,\zeta_t^z)}{\sqrt{9\,(B_e^{zz}-B_e^{xx}-B_e^{zz}\,\zeta_t^z)^2+(q_0^t)^2\,(a^{-}_{2,2})^2}}\right]J\,(J+1)\left[J\,(J+1)-2\right]+$			
	$+\dfrac{(a^{+}_{3,1})^2\left[12\,q_{12}^t\,q_0^t+2\,q_0^t\,(q_3-d_3^t)\,J\,(J+1)-A_3^{\pm}\,(5\,q_3+d_3^t)\right]^2}{\left[4\,(q_0^t)^2\,(a^{+}_{2,2})^2+(A^{\pm}_{3})^2\right]\left[T^{\pm}_{3}-T^{+}_{0}\right]}$	4		
$L=0$ (déd. A_1A_2)	$\pm 2\,q_{\mathrm{eff}}^t\,J\,(J+1)$	2	4	
	$\pm 2\,f_{22}^{t,J}\,J^2\,(J+1)^2$	4		
	$+(a^{+}_{3,1})^2\left[12\,q_{12}^t\,q_0^t\pm 2\,q_0^t\,(q_3-d_3^t)\,J\,(J+1)-A_3^{+}\,(5\,q_3+d_3^t)\right]^2/\left[4\,(q_0^t)^2\,(a^{-}_{2,2})^2+(A^{-}_{3})^2\right]\left[T^{\pm}_{0}-T^{-}_{3}\right]$	4		
	$+(a^{+}_{3,1})^2\left[12\,q_{12}^t\,q_0^t\pm 2\,q_0^t\,(q_3-d_3^t)\,J\,(J+1)-A_3^{-}\,(5\,q_3+d_3^t)\right]^2/\left[4\,(q_0^t)^2\,(a^{+}_{2,2})^2+(A^{-}_{3})^2\right]\left[T^{\pm}_{0}-T^{-}_{3}\right]$	4		

$$A^{\pm}_{L}=-\left[2\,L\,(B_e^{zz}-B_e^{xx}-B_e^{zz}\,\zeta_t^z)\pm 2\sqrt{(B_e^{zz}-B_e^{xx}-B_e^{zz}\,\zeta_t^z)^2\,L^2+(q_0^t)^2\,(a^{+}_{2,L-1})^2}\right]$$

$$T^{\pm}_{L\neq 0}=(B_e^{zz}-B_e^{xx})\,(L^2+1)-2\,B_e^{zz}\,\zeta_t^z\pm 2\sqrt{(B_e^{zz}-B_e^{xx}-B_e^{zz}\,\zeta_t^z)^2\,L^2+(q_0^t)^2\,(a^{+}_{2,L-1})^2}$$

$$T^{\pm}_{L=0}=B_e^{zz}-B_e^{xx}-2\,B_e^{zz}\,\zeta_t^z\pm 2\,q_0^t\,J\,(J+1)$$

$$a^{\pm}_{n,L}=\left[J\,(J+1)-L\,(L\pm 1)\right]^{1/2}\left[J\,(J+1)-(L\pm 1)\,(L\pm 2)\right]^{1/2}\ldots\left\{J\,(J+1)-\left[L\pm(n-1)\right](L\pm n)\right\}^{1/2}$$

TABLEAU XXIV (*suite*)

3A) $v_t = 2, l_t = 0 ; v_{t'} = \ldots = 0 ; v_n, \ldots, v_{n'}, \ldots$ quelconques ; $J \simeq K \simeq 1$

Contributions	a	b	c
$E_v/h\,\boldsymbol{c}$	0	2	4
$+ B_v^{xx} J (J+1)$	2	4	6
$+ (B_v^{zz} - B_v^{xx}) K^2$	2	4	6
$- D_e^J J^2 (J+1)^2$	6		
$- D_e^{JK} J (J+1) K^2$	6		
$- D_e^K K^4$	6		
$+ \sum_{l_t=2,-2} \frac{2 [q_{12}^t (K l_t - 1) + d_{12}^{t,t}]^2 [4 J (J+1) - K l_t (K l_t - 2)]}{(K l_t - 1)(B_e^{zz} - B_e^{xx} + 2 B_e^{zz} \zeta_t^z) - 2 B_e^{zz} \zeta_t^z - 4 x_{l_t l_t}}$	6		
$- \sum_{l_t=2,-2} \frac{(q_0^t)^2 [4 J (J+1) - K l_t (K l_t + 2)][4 J (J+1) - (K l_t + 2)(K l_t + 4)]}{4 (K l_t + 2)(B_e^{zz} - B_e^{xx} - B_e^{zz} \zeta_t^z) - 8 B_e^{zz} \zeta_t^z + 8 x_{l_t l_t}}$	6		

3B) $v_t = 2, l_t = 0 ; v_{t'} = \ldots = 0 ; v_n, \ldots, v_{n'}, \ldots$ quelconques ; $J \simeq K \simeq 30$

Contributions	k		
	a	b	
$E_v/h\,\boldsymbol{c}$	0	2	4
$+ B_v^{xx} J (J+1)$	0	2	4
$+ (B_v^{zz} - B_v^{xx}) K^2$	0	2	4
$D_v^J J^2 (J+1)^2$	2	4	
$- D_v^{JK} J (J+1) K^2$	2	4	
$- D_v^K K^4$	2	4	
$+ H^J J^3 (J+1)^3$	4		
$+ H^{JJK} J^2 (J+1)^2 K^2$	4		
$+ H^{JKK} J (J+1) K^4$	4		
$+ H^K K^6$	4		
$+ \sum_{l_t=2,-2} \frac{2 (q_{12}^t)^2 (K l_t - 1)^2 [4 J (J+1) - K l_t (K l_t - 2)]}{(K l_t - 1)(B_e^{zz} - B_e^{xx} + 2 B_e^{zz} \zeta_t^z) - 2 B_e^{zz} \zeta_t^z - 4 x_{l_t l_t}}$	4		

TABLEAU XXIV (*suite*). — 4A) $v_t - 2$, $|l_t| = 2$; $v_{t'} = \ldots = 0$; $v_n, \ldots, v_{n'}, \ldots$ quelconques ; $J \simeq K \simeq 1$

Contributions	k		
	a	*b*	*c*
$E_v/h\,c$	0	2	4
$+ B_v^{xx}\, J\,(J+1)$	2	4	6
$+ (B_v^{zz} - B_v^{xx})\, K^2$	2	4	6
$- 2\,(\zeta_t\, B^{zz})_v\, K\, l_t$	2	4	
$- D_e^J\, J^2\,(J+1)^2$	6		
$- D_e^{JK}\, J\,(J+1)\, K^2$	6		
$- D_e^K\, K^4$	6		
$+ \eta_t^J\, J\,(J+1)\, K\, l_t$	6		
$+ \eta_t^K\, K^3\, l_t$	6		
$K\, l_t \neq 2$: $2\,[q_{12}^t\,(K\, l_t + 1) + d_{12}^{tt}]^2\,[4\,J\,(J+1) - K\, l_t\,(K\, l_t + 2)] / [(K\, l_t + 1)\,(B_e^{zz} - B_e^{xx} + 2\, B_e^{zz}\, \zeta_t^z) - 2\, B_e^{zz}\, \zeta_t^z - 4\, x_{l_t l_t}]$	6		
$K\, l_t \neq 4$: $+ \dfrac{(q_0^t)^2\,[4\,J\,(J+1) - K\, l_t\,(K\, l_t - 2)]\,[4\,J\,(J+1) - (K\, l_t - 2)\,(K\, l_t - 4)]}{4\,(K\, l_t - 2)\,(B_e^{zz} - B_e^{xx} - B_e^{zz}\, \zeta_t^z) - 8\, B_e^{zz}\, \zeta_t^z + 8\, x_{l_t l_t}}$	6		
$K\, l_t = 4$ (déd. A_1A_2) : $+ 4\,(q_0^t)^2\, J\,(J+1)\,[J\,(J+1) - 2] / (B_e^{zz} - B_e^{xx} - 2\, B_e^{zz}\, \zeta_t^z + x_{l_t l_t})$	6		
$K\, l_t = 4$ (déd. A_1A_2) : 0			
$K\, l_t = -2$ (déd. A_1A_2) : $+ 8\, f_{24}^t\, J\,(J+1) - 8 \left[f_{24}^t - \dfrac{2\,(q_{12}^t - d_{12}^{tt})^2}{B_e^{zz} - B_e^{xx} + 4\, B_e^{zz}\, \zeta_t^z + 4\, x_{l_t l_t}} \right] J\,(J+1)$	6		

TABLEAU XXIV (*suite*). — 4B) $v_t = 2$, $|l_t| = 2$; $v_{t'} = \ldots = 0$; $v_n, \ldots, v_{n'}, \ldots$ quelconques ; $J \simeq K \simeq 30$

Contributions	k		
	a	*b*	*c*
E_v/hc			
$+ B_v^{xx} J(J+1)$	0	2	4
$+ (B_v^{zz} - B_v^{xx}) K^2$	0	2	4
$- 2(\zeta_t B^{zz})_v K l_t$	0	2	4
$- D_v^J J^2 (J+1)^2$	1	3	
$- D_v^{JK} J(J+1) K^2$	2	4	
$- D_v^K K^4$	2	4	
$+ \eta_t^J J(J+1) K l_t$	2	4	
$+ \eta_t^K K^3 l_t$	3		
$+ H^J J^3 (J+1)^3$	3		
$+ H^{JJK} J^2 (J+1)^2 K^2$	4		
$+ H^{JKK} J(J+1) K^4$	4		
$+ H^K K^6$	4		
$- \dfrac{2 (q_{12}^t)^2 (K l_t + 1)^2 [4 J(J+1) - K l_t (K l_t + 2)]}{(B_e^{zz} - B_e^{xx} + 2 B_e^{zz} \zeta_t^z)(K l_t + 1) - 2 B_e^{zz} \zeta_t^z - 4 x_{l_t l_t}}$	4		

5 A) $v_t = 3$, $|l_t| = 1$; $v_{t'} = \ldots = 0$; $v_n, \ldots, v_{n'}, \ldots$ quelconques ; $J \simeq K \simeq 1$

Contributions	k		
	a	*b*	*c*
E_v/hc	0	2	4
$+ B_v^{xx} J(J+1)$	2	4	6
$+ (B_v^{zz} - B_v^{xx}) K^2$	2	4	6
$- 2(\zeta_t B^{zz})_v K l_t$	2	4	6
$- D_e^J J^2 (J+1)^2$	6		
$- D_e^{JK} J(J+1) K^2$	6		
$- D_e^K K^4$	6		
$+ \eta_t^J J(J+1) K l_t$	6		
$+ \eta_t^K K^3 l_t$	6		
$- 16 (q_{12}^t)^2 (2 K l_t + 1)^2 [J(J+1) - K l_t (K l_t + 1)]/(B_e^{zz} - B_e^{xx} + 2 B_e^{zz} \zeta_t^z)$	6		
$+ \dfrac{12 [q_{12}^t (2 K l_t - 1) + 2 d_{12}^{tt}]^2 [J(J+1) - K l_t (K l_t - 1)]}{2 K l_t (B_e^{zz} - B_e^{xx} + 2 B_e^{zz} \zeta_t^z) - B_e^{zz} + B_e^{xx} - 6 B_e^{zz} \zeta_t^z - 8 x_{l_t l_t}}$	6		
$- \dfrac{3 (q_0^t)^2 [J(J+1) - K l_t (K l_t + 1)][J(J+1) - (K l_t + 1)(K l_t + 2)]}{K l_t (B_e^{zz} - B_e^{xx} - B_e^{zz} \zeta_t^z) + B_e^{zz} - B_e^{xx} - 3 B_e^{zz} \zeta_t^z + 2 x_{l_t l_t}}$	6		
$K l_t \neq 1$: $+ \dfrac{4 (q_0^t)^2 [J(J+1) - K l_t (K l_t - 1)][J(J+1) - (K l_t - 1)(K l_t - 2)]}{(K l_t - 1)(B_e^{zz} - B_e^{xx} - B_e^{zz} \zeta_t^z)}$	6		
$K l_t = 1$ (déd. $A_1 A_2$) : $\pm 4 q_{eff}^t J(J+1)$	4	6	

TABLEAU XXIV (*suite*). — 5B) $v_t = 3$, $|l_t| = 1$; $v_{t'} = \ldots = 0$; $v_n, \ldots, v_{n'}, \ldots$ quelconques ; $J \simeq K \simeq 30$

Contributions	k		
	a	*b*	*c*
$E_v/h\,c$	0	2	4
$+ B_v^{xx}\, J\,(J+1)$	0	2	4
$+ (B_v^{zz} - B_v^{xx})\, K^2$	0	2	4
$- 2\,(\zeta_t\, B^{zz})_v\, K\, l_t$	1	3	
$- D_v^J\, J^2\,(J+1)^2$	2	4	
$- D_v^{JK}\, J\,(J+1)\, K^2$	2	4	
$- D_v^K\, K^4$	2	4	
$+ \eta_t^J\, J\,(J+1)\, K\, l_t$	3		
$+ \eta_t^K\, K^3\, l_t$	3		
$+ H^J\, J^3\,(J+1)^3$	4		
$+ H^{JJK}\, J^2\,(J+1)^2\, K^2$	4		
$+ H^{JKK}\, J\,(J+1)\, K^4$	4		
$+ H^K\, K^6$	4		
$+ \dfrac{12\,(q_{12}^t)^2\,(2\,K\,l_t - 1)^2\,[J\,(J+1) - K\,l_t\,(K\,l_t - 1)]}{2\,K\,l_t\,(B_e^{zz} - B_e^{xx} + 2\,B_e^{zz}\,\zeta_t^z) - B_e^{zz} + B_e^{xx} - 6\,B_e^{zz}\,\zeta_t^z}$	4		
$- 16\,(q_{12}^t)^2\,(2\,K\,l_t + 1)\,[J\,(J+1) - K\,l_t\,(K\,l_t + 1)]/(B_e^{zz} - B_e^{xx} + 2\,B_e^{zz}\,\zeta_t^z)$	4		

6A) $v_t = 3$, $|l_t| = 3$; $v_{t'} \ldots = 0$; $v_n, \ldots, v_{n'}, \ldots$ quelconques ; $J \simeq K \simeq 1$

Contributions	k		
	a	*b*	*c*
$E_v/h\,c$	0	2	4
$+ B_v^{xx}\, J\,(J+1)$	2	4	6
$+ (B_v^{zz} - B_v^{xx})\, K^2$	2	4	6
$- 2\,(\zeta_t\, B^{zz})_v\, K\, l_t$	2	4	6
$- D_e^J\, J^2\,(J+1)^2$	6		
$- D_e^{JK}\, J\,(J+1)\, K^2$	6		
$- D_e^K\, K^4$	6		
$+ \eta_t^J\, J\,(J+1)\, K\, l_t$	6		
$+ \eta_t^K\, K^3\, l_t$	6		
$- \dfrac{4\,[q_{12}^t\,(2\,K\,l_t+3) + 6\,d_{12}^{tt}]^2\,[9\,J\,(J+1) - K\,l_t\,(K\,l_t+3)]}{18\,K\,l_t\,(B_e^{zz} - B_e^{xx} + 2\,B_e^{zz}\,\zeta_t^z) + 27\,(B_e^{zz} - B_e^{xx} - 2\,B_e^{zz}\,\zeta_t^z - 8\,x_{l_t l_t})}$	6		
$+ \dfrac{(q_0^t)^2\,[9\,J\,(J+1) - K\,l_t\,(K\,l_t-3)]\,[9\,J\,(J+1) - (K\,l_t-3)\,(K\,l_t-6)]}{9\,K\,l_t\,(B_e^{zz} - B_e^{xx} - B_e^{zz}\,\zeta_t^z) - 27\,(B_e^{zz} - B_e^{xx} + B_e^{zz}\,\zeta_t^z - 2\,x_{l_t l_t})}$	6		
$K \neq 0$ | $- 576\,(g_6^t)^2 / B_e^{zz}\,\zeta_t^z\,K\,l_t$	6		
$K = 0$ (déd. A_1A_2) | $\pm 48\,g_6^t$	4	—	

TABLEAU XXIV *(suite)*. — 6B) $v_t = 3$, $|l_t| = 3$; $v_{t'} = \ldots = 0$; $v_n, \ldots, v_{n'}, \ldots$ quelconques ; $J \simeq K \simeq 30$

Contributions	k		
	a	*b*	*c*
$E_v/h\,\boldsymbol{c}$			
$+ B_v^{xx}\, J\,(J+1)$	0	2	4
$+ (B_v^{zz} - B_v^{xx})\, K^2$	0	2	4
$- 2\,(\zeta_t\, B^{zz})_v\, K\, l_t$	0	2	4
$- D_v^J\, J^2\,(J+1)^2$	1	3	
$- D_v^{JK}\, J\,(J+1)\, K^2$	2	4	
$- D_v^K\, K^4$	2	4	
$+ \eta_t^J\, J\,(J+1)\, K\, l_t$	2	4	
$+ \eta_t^K\, K^3\, l_t$	3		
$+ H^J\, J^3\,(J+1)^3$	3		
$+ H^{JJK}\, J^2\,(J+1)^2\, K^2$	4		
$+ H^{JKK}\, J\,(J+1)\, K^4$	4		
$+ H^K\, K^6$	4		
$- \dfrac{4\,(q_{12}^t)^2\,(2\,K\,l_t+3)^2\,[9\,J\,(J+1) - K\,l_t\,(K\,l_t+3)]}{18\,K\,l_t\,(B_e^{zz} - B_e^{xx} + 2\,B_e^{zz}\,\zeta_t^z) + 27\,(B_e^{zz} - B_e^{xx} - 2\,B_e^{zz}\,\zeta_t^z)}$	4		

7A) $v_t - v_{t'} = 1$, $l_t + l_{t'} = 0$; $v_{t''} = \ldots = 0$; v_n, ..., $v_{n'}$, ... quelconques ; $J \simeq K \simeq 1$

Contributions	k		
	a	*b*	*c*
E_v/hc	0	2	4
$+ B_v^{xx} J(J+1)$	2	4	6
$+ (B_v^{zz} - B_v^{xx}) K^2$	2	4	6
$- D_e^J J^2 (J+1)^2$	6		
$- D_e^{JK} J(J+1) K^2$	6		
$- D_e^K K^4$	6		
$\pm 2\sqrt{(B_e^{zz}\zeta_t^z - B_e^{zz}\zeta_{t'}^z)^2 K^2 + 4 (r_0^{tt'})^2}$	2		
$\pm \dfrac{\sum_s [16\, r_0^{tt'} g_{22}^{tt',s} - 2 B_e^{zz} (\zeta_t^z - \zeta_{t'}^z)(\eta_{ts} - \eta_{t's}) K^2](v_s + \frac{1}{2} g_s)}{2\sqrt{(B_e^{zz}\zeta_t^z - B_e^{zz}\zeta_{t'}^z)^2 K^2 + 4 (r_0^{tt'})^2}}$	4		
$\pm \dfrac{\left\{\sum_{ss'} [8\, g_{22}^{tt',s} g_{22}^{tt',s'} + \frac{1}{2}(\eta_{ts} - \eta_{t's})(\eta_{ts'} - \eta_{t's'}) K^2] - 4 \sum_{s \leqq s'} B_e^{zz} (\zeta_t^z - \zeta_{t'}^z)(\xi_{ss'}^t - \xi_{ss'}^{t'}) K^2\right\}(v_s + \frac{1}{2} g_s)(v_{s'} + \frac{1}{2} g_{s'})}{2\sqrt{(B_e^{zz}\zeta_t^z - B_e^{zz}\zeta_{t'}^z)^2 K^2 + 4 (r_0^{tt'})^2}}$	6		

TABLEAU XXIV (*suite*)

$\lvert K \rvert \neq 0$	$\pm \dfrac{\{16\, r_0^{tt'}\, g_{22}^{tt',J}\, J(J+1) + 4\rho K^2 - 2 B_e^{zz}(\zeta_t^z - \zeta_{t'}^z)(\eta_t^J - \eta_{t'}^J) J(J+1) K^2 - 2 B_e^{zz}(\zeta_t^z - \zeta_{t'}^z)(\eta_t^K - \eta_{t'}^K) K^4\}}{2\sqrt{(B_e^{zz}\zeta_t^z - B_e^{zz}\zeta_{t'}^z)^2 K^2 + 4 (r_0^{tt'})^2}}$	6		
	$+ \dfrac{4 (a_{2,K}^+)^2 (4 r_0^{tt'} q_0^t + A_K^+ q_0^{t'})^2}{B_K^+ [16 (r_0^{tt'})^2 + (A_K^+)^2]} + \dfrac{4 (a_{2,K}^+)^2 (4 r_0^{tt'} q_0^t + A_{-K}^+ q_0^{t'})^2}{B_{-K}^+ [16 (r_0^{tt'})^2 + (A_{-K}^+)^2]}$	6		
	$+ 4 (a_{1,K}^+)^2 \{4 r_0^{tt'} [q_{12}^t (2K+1) - d_{12}^{tt'}] + A_K^+ [q_{12}^{t'} (2K+1) - d_{12}^{t't}]\}^2 / C_K^+ [16 (r_0^{tt'})^2 + (A_K^+)^2]$	6		
	$+ 4 (a_{1,K}^-)^2 \{4 r_0^{tt'} [q_{12}^t (2K-1) + d_{12}^{tt'}] + A_{-K}^+ [q_{12}^{t'} (2K-1) + d_{12}^{t't}]\}^2 / C_{-K}^+ [16 (r_0^{tt'})^2 + (A_{-K}^+)^2]$	6		
$K = 0$ (déd. A_1A_2)	$\pm 4\, r_{eff}^{tt'}$	2	4	—
	$\pm 4 \left[g_{22}^{tt',J} \mp \dfrac{(q_{12}^t \pm q_{12}^{t'} \mp d_{12}^{t't} - d_{12}^{tt'})^2}{B_e^{zz} - B_e^{xx} + 2 B_e^{zz}(\zeta_t^z + \zeta_{t'}^z) + 2 x_{t_1t_1'} \mp 4 r_0^{tt'}} \right] J(J+1)$	6		
	$- 2 (q_0^t \pm q_0^{t'})^2 J(J+1)[J(J+1) - 2] / [2 (B_e^{zz} - B_e^{xx}) - 2 B_e^{zz}(\zeta_t^z + \zeta_{t'}^z) + x_{t_1t_1'} \mp 2 r_0^{tt'}]$	6		

$$a_{i,K}^{\pm} = \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)}\,\sqrt{J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)} \ldots \sqrt{J(J+1) - [K \pm (i-1)](K \pm i)}$$

$$\rho = 4 r_0^{tt'} g_{22}^{tt',K} + B_e^{zz}(\zeta_t^z - \zeta_{t'}^z)[\Delta(B_e^{zz}\zeta_t^z) - \Delta(B_e^{zz}\zeta_{t'}^z) - \xi_{t_1t_1}^t + \xi_{t_1t_1'}^t - \xi_{t_1't_1'}^t + \xi_{t_1t_1}^{t'} - \xi_{t_1t_1'}^{t'} + \xi_{t_1't_1'}^{t'}]$$

$$A_K^{\mp} = 2K B_e^{zz}(\zeta_t^z - \zeta_{t'}^z) \pm 2\sqrt{(B_e^{zz}\zeta_t^z - B_e^{zz}\zeta_{t'}^z)^2 K^2 + 4 (r_0^{tt'})^2}$$

$$B_K^{\pm} = 4 (B_e^{zz} - B_e^{xx})(K-1) - 2 B_e^{zz}(\zeta_t^z + \zeta_{t'}^z)(K-2) - 2 x_{t_1t_1'} \pm 2\sqrt{(B_e^{zz}\zeta_t^z - B_e^{zz}\zeta_{t'}^z)^2 K^2 + 4 (r_0^{tt'})^2}$$

$$C_K^{\pm} = -(B_e^{zz} - B_e^{xx})(2K+1) - 2 B_e^{zz}(\zeta_t^z + \zeta_{t'}^z)(K+1) - 2 x_{t_1t_1'} \pm 2\sqrt{(B_e^{zz}\zeta_t^z - B_e^{zz}\zeta_{t'}^z)^2 K^2 + 4 (r_0^{tt'})^2}$$

7B) $v_t - v_{t'} = 1$, $l_t + l_{t'} = 0$; $v_{t''} = \ldots = 0$; $v_n, \ldots, v_{n'}, \ldots$ quelconques ; $J \simeq K \simeq 30$

Contributions	k		
	a	*b*	*c*
$E_v/h\,c$	0	2	4
$+ B_v^{xx}\, J\,(J+1)$	0	2	4
$+ (B_v^{zz} - B_v^{xx})\, K^2$	0	2	4
$- 2\,[(\zeta_t\, B^{zz})_v \quad (\zeta_{t'}\, B^{zz})_v]\, K l_t$	1	3	
$- D_v^J\, J^2\,(J+1)^2$	2	4	
$- D_v^{JK}\, J\,(J+1)\, K^2$	2	4	
$- D_v^K\, K^4$	2	4	
$+ (\eta_t^J \quad \eta_{t'}^J)\, J\,(J+1)\, K\, l_t$	3		
$+ (\eta_t^K - \eta_{t'}^K)\, K^3\, l_t$	3		
$+ H^J\, J^3\,(J+1)^3$	4		
$+ H^{JJK}\, J^2\,(J+1)^2\, K^2$	4		
$+ H^{JKK}\, J\,(J+1)\, K^4$	4		
$+ H^K\, K^6$	4		
$- 4\,(r_0^{tt'})^2 / B_e^{zz}\,(\zeta_t^z - \zeta_{t'}^z)\, K\, l_t$	3		
$- \dfrac{4\,(q_{12}^t)^2\,(2\,K\,l_t+1)^2\,[J\,(J+1) \quad K\,l_t\,(K\,l_t+1)]}{(2\,K\,l_t+1)\,(B_e^{zz} - B_e^{xx} + 2\,B_e^{zz}\,\zeta_t^z) + 2\,B_e^{zz}\,\zeta_{t'}^z + 2\,x_{l_t l_{t'}}} + \dfrac{4\,(q_{12}^{t'})^2\,(2\,K\,l_t - 1)^2\,[J\,(J+1) - K\,l_t\,(K\,l_t - 1)]}{(2\,K\,l_t - 1)\,(B_e^{zz} - B_e^{xx} + 2\,B_e^{zz}\,\zeta_{t'}^z) - 2\,B_e^{zz}\,\zeta_t^z - 2\,x_{l_t l_{t'}}}$	4		

TABLEAU XXIV (*suite*). — 8A) $v_t = v_{t'} = 1$ $|l_t + l_{t'}| = 2$; $v_{t''} = \ldots = 0$; v_n, ..., $v_{n'}$, ... quelconques ; $J \simeq K \simeq 1$

Contributions	k		
	a	*b*	*c*
$E_v/h\,c$	0	2	4
$+ B_v^{xx}\, J\,(J+1)$	2	4	6
$+ (B_v^{zz} - B_v^{x,x})\, K^2$	2	4	6
$- 2\,[(\zeta_t\, B^{zz})_v + (\zeta_{t'}\, B^{zz})_v]\, K\, l_t$	2	4	6
$- D_e^J\, J^2\,(J+1)^2$	6		
$- D_e^{JK}\, J\,(J+1)\, K^2$	6		
$- D_e^K\, K^4$	6		
$+ (\eta_t^J + \eta_{t'}^J)\, J\,(J+1)\, K\, l_t$	6		
$+ (\eta_t^K + \eta_{t'}^K)\, K^3\, l_t$	6		
$K\, l_t \neq -1$ $\quad + (41)\sum \dfrac{4\,[J\,(J+1) - K\, l_t\,(K\, l_t+1)]\,\{ A^{\pm}_{K l_t+1}\,[q_{12}^{t'}\,(2\,K\, l_t+1) + d_{12}^{t't}] - 4\, r_0^{tt'}\,[q_{12}^{t}\,(2\,K\, l_t+1) + d_{12}^{tt'}]\}^2}{B^{\pm}_{K l_t}\,[16\,(r_0^{tt'})^2 + (A^{\pm}_{K l_t+1})^2]}$	6		

$K\,l_t = 2$ (déd. A_1A_2)	$+ 2\,J\,(J+1)\,[J\,(J+1)-2]\,\dfrac{(q_0^t + q_0^{t'})^2}{2\,(B_e^{zz} - B_e^{xx}) - 2\,B_e^{zz}\,(\zeta_t^z + \zeta_{t'}^z) + x_{l_t l_{t'}} - 2\,r_0^{tt'}}$	6
	$+ 2\,J\,(J+1)\,[J\,(J+1)-2]\,\dfrac{(q_0^t - q_0^{t'})^2}{2\,(B_e^{zz} - B_e^{xx}) - 2\,B_e^{zz}\,(\zeta_t^z + \zeta_{t'}^z) + x_{l_t l_{t'}} + 2\,r_0^{tt'}}$	
$K\,l_t \neq 2$	$+ (41) \sum \dfrac{4\,[J\,(J+1) - K\,l_t\,(K\,l_t - 1)]\,[J\,(J+1) - (K\,l_t - 1)\,(K\,l_t - 2)]\,[A^{\pm}_{K l_t - 2}\,q_0^{t'} - 4\,r_0^{tt'}\,q_0^t]^2}{C^{\pm}_{K l_t}\,[16\,(r_0^{tt'})^2 + (A^{\pm}_{K l_t - 2})^2]}$	6
$K\,l_t = -1$ (déd. A_1A_2)	$+ 4\,J\,(J+1)\left[f_{222}^{tt'} + \dfrac{(q_{12}^t - q_{12}^{t'} - d_{12}^{tt'} + d_{12}^{t't})^2}{B_e^{zz} - B_e^{xx} + 2\,B_e^{zz}\,(\zeta_t^z + \zeta_{t'}^z) + 2\,x_{l_t l_{t'}} + 4\,r_0^{tt'}}\right]$	6
	$- 4\,J\,(J+1)\left[f_{222}^{tt'} - \dfrac{(q_{12}^t + q_{12}^{t'} - d_{12}^{tt'} - d_{12}^{t't})^2}{B_e^{zz} - B_e^{xx} + 2\,B_e^{zz}\,(\zeta_t^z + \zeta_{t'}^z) + 2\,x_{l_t l_{t'}} - 4\,r_0^{tt'}}\right]$	

$$A^{\pm}_{K l_t + i} = 2\,(K\,l_t + i)\,B_e^{zz}\,(\zeta_t^z - \zeta_{t'}^z) \pm 2\,\sqrt{(B_e^{zz}\,\zeta_t^z - B_e^{zz}\,\zeta_{t'}^z)^2\,(K\,l_t + i)^2 + 4\,(r_0^{tt'})^2}$$

$$B^{\pm}_{K l_t} = \pm 2\,\sqrt{(B_e^{zz}\,\zeta_t^z - B_e^{zz}\,\zeta_{t'}^z)^2\,(K\,l_t + 1)^2 + 4\,(r_0^{tt'})^2} - (2\,K\,l_t + 1)\,(B_e^{zz} - B_e^{xx}) - 2\,K\,l_t\,B_e^{zz}\,(\zeta_t^z + \zeta_{t'}^z) + 2\,x_{l_t l_{t'}}$$

$$C^{\pm}_{K l_t} = \pm 2\,\sqrt{(B_e^{zz}\,\zeta_t^z - B_e^{zz}\,\zeta_{t'}^z)^2\,(K\,l_t - 2)^2 + 4\,(r_0^{tt'})^2} + 4\,(K\,l_t - 1)\,(B_e^{zz} - B_e^{xx}) - 2\,K\,l_t\,B_e^{zz}\,(\zeta_t^z + \zeta_{t'}^z) + 2\,x_{l_t l_{t'}}$$

(41) Le signe $\sum$ indique que la contribution comporte les deux termes obtenus en conservant dans l'expression, successivement les signes supérieurs puis inférieurs.

TABLEAU XXIV *(fin)*. — 8B) $v_t = v_{t'} = 1$; $|l_t + l_{t'}| = 2$; $v_{t''} = \ldots = 0$; v_n, ..., $v_{n'}$, ... quelconques ; $J \simeq K \simeq 30$

Contributions	K		
	a	*b*	*c*
$E_v/h\,\boldsymbol{c}$	0	2	4
$+ B_v^{xx}\, J\,(J+1)$	0	2	4
$+ (B_v^{zz} - B_v^{xx})\, K^2$	0	2	4
$- 2\,[(\zeta_t\, B^{zz})_v + (\zeta_{t'}\, B^{zz})_v]\, K\, l_t$	1	3	
$- D_v^J\, J^2\,(J+1)^2$	2	4	
$- D_v^{JK}\, J\,(J+1)\, K^2$	2	4	
$- D_v^K\, K^4$	2	4	
$+ (\eta_t^J + \eta_{t'}^J)\, J\,(J+1)\, K\, l_t$	3		
$+ (\eta_t^K + \eta_{t'}^K)\, K^3\, l_t$	3		
$+ H^J\, J^3\,(J+1)^3$	4		
$+ H^{JJK}\, J^2\,(J+1)^2\, K^2$	4		
$+ H^{JKK}\, J\,(J+1)\, K^4$	4		
$+ H^K\, K^6$	4		
$- 4\,(2\,K\,l_t+1)^2\,[J\,(J+1) - K\,l_t\,(K\,l_t+1)]\left\{ \dfrac{(q_{12}^t)^2}{(2\,K\,l_t+1)\,(B_e^{zz} - B_e^{xx} + 2\,B_e^{zz}\,\zeta_t^z) - 2\,B_e^{zz}\,\zeta_{t'}^z - 2\,x_{l_t l_{t'}}} + \dfrac{(q_{12}^{t'})^2}{(2\,K\,l_t - 1)\,(B_e^{zz} \quad B_e^{xx} + 2\,B_e^{zz}\,\zeta_{t'}^z) \quad 2\,B_e^{zz}\,\zeta_t^z - 2\,x_{l_t l_{t'}}} \right\}$	4		

1. **Règles de sélection.** — Pour qu'une transition d'absorption dipolaire entre deux états Ψ'' et Ψ' soit observée, il faut que l'une au moins des trois intégrales suivantes soit différente de 0 :

$$(31) \qquad \int \Psi''^* M_X \Psi' \, d\tau , \qquad \int \Psi''^* M_Y \Psi' \, d\tau , \qquad \int \Psi''^* M_Z \Psi' \, d\tau ;$$

M_X, M_Y, M_Z sont les composantes du moment dipolaire sur les axes fixes ; Ψ'' et Ψ' représentent respectivement les fonctions d'onde de l'état initial et de l'état final de la transition. Divers auteurs [25, 26] ont calculé les moments de transition (31) en utilisant les fonctions d'onde d'ordre 0 du problème de vibration-rotation. Ils ont obtenu les règles de sélection bien connues que nous rappelons ici :

$$(32) \quad \begin{cases} \text{transitions de rotation pure, } \Delta K = 0, \ \Delta J = 1 \\ \text{bandes parallèles, } \Delta K = 0 \begin{cases} \Delta J = 0, \pm 1 & \text{si } K \neq 0 \\ \Delta J = \pm 1 & \text{si } K = 0 \end{cases} \\ \text{bandes perpendiculaires, } \Delta K = \pm 1, \ \Delta J = 0, \pm 1. \end{cases}$$

On introduit des règles de sélection supplémentaires en utilisant les propriétés de symétrie du moment dipolaire et des fonctions d'onde caractérisant les niveaux rotationnels ; en effet, pour que le moment de transition entre les deux états Ψ'' et Ψ' soit différent de 0, il faut que les intégrales (31) soient invariantes lorsqu'on effectue toutes les opérations appartenant au groupe de symétrie de la molécule. Pour obtenir des règles de sélection qui tiennent compte de tous les dédoublements de niveaux, nous avons étudié les propriétés de symétrie du moment de transition en utilisant, pour caractériser les états de vibration-rotation, les fonctions d'onde symétrisées définies précédemment, qui constituent des bases pour les représentations irréductibles du groupe C_{3v}. Les propriétés de symétrie de ces fonctions et celles du moment dipolaire, étudiées dans le chapitre III, nous ont permis d'établir les règles de sélection suivantes.

1. Règles relatives aux transitions dipolaires des molécules C_{3v}, *lorsque l'inversion est négligeable (problème de vibration-rotation à symétrie* C_{3v}*).* — Pour qu'une transition dipolaire entre deux niveaux de vibration-rotation caractérisés respectivement par les nombres quantiques $v_n, \ldots, v_t, \ldots, l_t, \ldots, J, K, M$ et $v_n + \Delta v_n, \ldots, v_t + \Delta v_t, \ldots, l_t + \Delta l_t, \ldots, J + \Delta J, K + \Delta K, M + \Delta M$ ait un moment de transition non nul, elle doit satisfaire les conditions suivantes :

a)

$$(33) \qquad \Delta K - \sum_t \Delta l_t = 3p \qquad (p = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots) .$$

Cette relation exprime l'invariance des intégrales de transition (31) lorsqu'on effectue l'opération de symétrie $C_z(2\pi/3)$. Appliquée à quelques transitions particulières, elle conduit aux règles de sélection suivantes :

bande fondamentale perpendiculaire ν_t, $\Delta K = \Delta l_t = \pm 1$;

bande harmonique $2\nu_t$, composante perpendiculaire,

$$\Delta K = +1 \quad \text{et} \quad \Delta l_t = -2 , \qquad \Delta K = -1 \quad \text{et} \quad \Delta l_t = +2 ;$$

bande de combinaison $\nu_t + \nu_{t'}$, composante perpendiculaire,

$$\Delta K = -\Delta l_t = -\Delta l_{t'} = \pm 1 ;$$

enfin, dans les bandes parallèles qui sont caractérisées par $\Delta K = 0$, on a

nécessairement $\sum_t \Delta l_t = 0, 3, 6, \ldots$

b) Lorsqu'il s'agit de transitions affectant des niveaux A_1 et A_2, les possibilités de transition entre états symétriques et antisymétriques sont les suivantes :

$$(34)\quad \begin{cases} \text{si } \Delta J + \Delta K + \sum_{n(A_2)} \Delta v_n \text{ est pair, la transition affecte nécessairement} \\ \text{un état symétrique et un état antisymétrique : } \Psi_+ \leftrightarrow \Psi_- ; \\ \text{si } \Delta J + \Delta K + \sum_{n(A_2)} \Delta v_n \text{ est impair, la transition affecte deux états} \\ \text{symétriques ou deux états antisymétriques : } \Psi_+ \leftrightarrow \Psi_+,\ \Psi_- \leftrightarrow \Psi_-. \end{cases}$$

Les conditions (34) expriment l'invariance du moment de transition lorsqu'on effectue l'opération de symétrie σ_0. Les transitions, qui satisfont simultanément les relations (33) et (34), obéissent en même temps aux règles suivantes :

$$(35)\qquad A_1 \leftrightarrow A_2\,, \qquad E \leftrightarrow E\,, \qquad A_1 \nleftrightarrow A_1\,, \qquad A_2 \nleftrightarrow A_2\,.$$

Les transitions permises s'effectuent entre deux états dont le produit des représentations comporte au moins une composante du type A_2 auquel appartiennent M_X, M_Y, M_Z. Les autres transitions sont interdites.

L'ensemble des règles (32) à (35), régissant les transitions de vibration-rotation et de rotation pure des molécules C_{3v} lorsque l'inversion est négligeable, sont résumées dans le tableau XXV.

TABLEAU XXV. — *Règles de sélection relatives aux transitions dipolaires des molécules* C_{3v}, *lorsque l'inversion est négligeable* [42]

		$\sum_t \Delta l_t + \sum_{n(A_2)} \Delta v_n$	
		pair	impair
Bandes parallèles $\begin{cases} \sum_t \Delta l_t = 3p \\ \Delta K = 0 \end{cases}$	Branches Q $\Delta J = 0$	$\Psi_+ \leftrightarrow \Psi_-$	$\Psi_+ \leftrightarrow \Psi_+$ $\Psi_- \leftrightarrow \Psi_-$
	Branches R et P $\Delta J = \pm 1$	$\Psi_+ \leftrightarrow \Psi_+$ $\Psi_- \leftrightarrow \Psi_-$	$\Psi_+ \leftrightarrow \Psi_-$
Bandes perpendiculaires $\begin{cases} \sum_t \Delta l_t - \Delta K = 3p \\ \Delta K = \pm 1 \end{cases}$	Branches Q $\Delta J = 0$	$\Psi_+ \leftrightarrow \Psi_+$ $\Psi_- \leftrightarrow \Psi_-$	$\Psi_+ \leftrightarrow \Psi_-$
	Branches R et P $\Delta J = \pm 1$	$\Psi_+ \leftrightarrow \Psi_-$	$\Psi_+ \leftrightarrow \Psi_+$ $\Psi_- \leftrightarrow \Psi_-$
Transitions de rotation pure $\begin{cases} \sum_t \Delta l_t = 0 \\ \Delta K = 0 \end{cases}$	$\Delta J = 1$	$\Psi_+ \leftrightarrow \Psi_+$ $\Psi_- \leftrightarrow \Psi_-$	
$A_1 \leftrightarrow A_2\,, \quad E \leftrightarrow E$			

[42] Pour les transitions $E \leftrightarrow E$, il est inutile de considérer les règles de sélection figurant dans les deux colonnes de droite du tableau.

2. Règles relatives aux transitions dipolaires des molécules XY_3 lorsque l'inversion n'est pas négligeable (problème de vibration-rotation à symétrie D_{3h}). — Pour qu'une transition dipolaire entre deux niveaux caractérisés par les nombres quantiques $v_n, ..., v_t, ..., l_t, ..., J, K, M$ et $v_n + \Delta v_n, ..., v_t + \Delta v_t, ..., l_t + \Delta l_t, ..., J + \Delta J, K + \Delta K, M + \Delta M$ ait un moment différent de 0, elle doit :

a) satisfaire la relation (33) établie dans le cas précédent ;

b) obéir aux conditions suivantes :

$$(36)\quad \begin{cases} \Delta K + \sum_t \Delta l_t \text{ pair} & \begin{cases} \Delta K \text{ pair}, & \Psi^s_{\pm} \leftrightarrow \Psi^a_{\mp} \\ \Delta K \text{ impair}, & \Psi^s_{\pm} \leftrightarrow \Psi^s_{\pm}, \ \Psi^a_{\pm} \leftrightarrow \Psi^a_{\pm} \end{cases} \\ \Delta K + \sum_t \Delta l_t \text{ impair} & \begin{cases} \Delta K \text{ pair}, & \Psi^s_{\pm} \leftrightarrow \Psi^a_{\pm} \\ \Delta K \text{ impair}, & \Psi^s_{+} \leftrightarrow \Psi^s_{-}, \ \Psi^a_{+} \leftrightarrow \Psi^a_{-}. \end{cases} \end{cases}$$

Ces conditions (36) expriment l'invariance du moment de transition lorsqu'on effectue les opérations de symétrie $C_0(\pi)$ et σ_h.

Lorsque les transitions affectent des niveaux E, il est inutile de considérer les indices + et — et les conditions (36) se réduisent à

$$\Delta K \text{ pair}, \ \Psi^s \leftrightarrow \Psi^a, \qquad \Delta K \text{ impair}, \ \Psi^s \leftrightarrow \Psi^s, \qquad \Psi^a \leftrightarrow \Psi^a.$$

Les transitions qui satisfont simultanément les relations (33) et (36) obéissent aux règles de sélection

$$(37)\qquad A'_1 \leftrightarrow A''_1, \qquad A'_2 \leftrightarrow A''_2, \qquad E' \leftrightarrow E''.$$

Les transitions permises affectent des états dont le produit des représentations comporte au moins une composante du type A''_1 auquel appartiennent M_X, M_Y et M_Z.

Enfin, notons, que pour une molécule XY_3 donnée, on n'observe pas simultanément les transitions $A'_1 \leftrightarrow A''_1$ et $A'_2 \leftrightarrow A''_2$, mais seulement les premières ou les deuxièmes suivant que les atomes Y obéissent à la statistique de Bose ou de Fermi.

Toutes les règles de sélection régissant les transitions de vibration-rotation, de rotation pure et d'inversion des molécules XY_3 sont résumées dans le tableau XXVI. Notons qu'elles sont en accord avec les transitions observées dans le spectre d'inversion de NH_3 [27], la bande fondamentale ν_4 de NH_3 [28] et ND_3 [29].

2. **Calcul des fréquences relatives à différentes transitions de vibration-rotation et de rotation pure.** — Utilisant les énergies calculées dans le chapitre IV et les règles de sélection établies dans le paragraphe 1 du présent chapitre, nous avons calculé les fréquences des raies de rotation pure lorsque la molécule se trouve dans les différents états vibrationnels caractérisés successivement par :

aucune vibration dégénérée excitée,

une seule vibration dégénérée excitée par 1, 2 ou 3 quanta,

deux vibrations dégénérées excitées simultanément par 1 quantum.

Les expressions obtenues sont valables quel que soit le nombre des vibrations non dégénérées excitées ; elles donnent, en particulier, les fréquences des raies de rotation pure dans l'état vibrationnel fondamental et les premiers états vibrationnels excités $v_s = 1, 2, 3$; $v_s = v_{s'} = 1$ ($s = n, t$). Notons que les études expérimentales effectuées jusqu'ici sur les spectres de rotation pure se limitent

TABLEAU XXVI. — *Règles de sélection relatives aux transitions dipolaires des molécules* XY_3 *lorsque l'inversion n'est pas négligeable* [43]

		$\sum_t \Delta l_t$ pair	$\sum_t \Delta l_t$ impair
Bandes parallèles $\begin{cases} \sum_t \Delta l_t = 3\,p \\ \Delta K = 0 \end{cases}$	Branches Q $\Delta J = 0$	$\Psi'^{s}_{+} \leftrightarrow \Psi'^{a}_{-}$ $\Psi'^{s}_{-} \leftrightarrow \Psi'^{a}_{+}$	$\Psi'^{s}_{+} \leftrightarrow \Psi'^{a}_{+}$ $\Psi'^{s}_{-} \leftrightarrow \Psi'^{a}_{-}$
	Branches R et P $\Delta J = \pm 1$	$\Psi'^{s}_{+} \leftrightarrow \Psi'^{a}_{+}$ $\Psi'^{s}_{-} \leftrightarrow \Psi'^{a}_{-}$	$\Psi'^{s}_{+} \leftrightarrow \Psi'^{a}_{-}$ $\Psi'^{s}_{-} \leftrightarrow \Psi'^{a}_{+}$
Bandes perpendiculaires $\begin{cases} \sum_t \Delta l_t - \Delta K = 3\,p \\ \Delta K = \pm 1 \end{cases}$	Branches Q $\Delta J = 0$	$\Psi'^{s}_{+} \leftrightarrow \Psi'^{s}_{+}$ $\Psi'^{s}_{-} \leftrightarrow \Psi'^{s}_{-}$ $\Psi'^{a}_{+} \leftrightarrow \Psi'^{a}_{+}$ $\Psi'^{a}_{-} \leftrightarrow \Psi'^{a}_{-}$	$\Psi'^{s}_{+} \leftrightarrow \Psi'^{s}_{-}$ $\Psi'^{a}_{+} \leftrightarrow \Psi'^{a}_{-}$
	Branches R et P $\Delta J = \pm 1$	$\Psi'^{s}_{+} \leftrightarrow \Psi'^{s}_{-}$ $\Psi'^{a}_{+} \leftrightarrow \Psi'^{a}_{-}$	$\Psi'^{s}_{-} \leftrightarrow \Psi'^{s}_{+}$ $\Psi'^{s}_{-} \leftrightarrow \Psi'^{s}_{-}$ $\Psi'^{a}_{+} \leftrightarrow \Psi'^{a}_{+}$ $\Psi'^{a}_{-} \leftrightarrow \Psi'^{a}_{-}$
Transitions de rotation pure $\sum_t \Delta l_t = 0, \quad \Delta K = 0$	$\Delta J = 1$	$\Psi'^{s}_{+} \leftrightarrow \Psi'^{a}_{+}$ $\Psi'^{s}_{-} \leftrightarrow \Psi'^{a}_{-}$	—
Transitions d'inversion $\sum_t \Delta l_t = 0, \quad \Delta K = 0$	$\Delta J = 0$	$\Psi'^{s}_{+} \leftrightarrow \Psi'^{a}_{-}$ $\Psi'^{s}_{-} \leftrightarrow \Psi'^{a}_{+}$	—
$A'_1 \leftrightarrow A''_1$ ou $A'_2 \leftrightarrow A''_2$, $E' \leftrightarrow E''$			

[43] Pour les transitions $E' \leftrightarrow E''$, il est inutile de considérer les règles relatives aux indices + et —.

pratiquement à ces quelques états vibrationnels (voir, par exemple, [30 à 33]).

D'autre part, nous avons calculé la fréquence des raies rotationnelles dans les transitions suivantes : transition entre deux états vibrationnels non dégénérés, transitions entre un état vibrationnel non dégénéré et un état dans lequel une seule vibration dégénérée est excitée par 1, 2 ou 3 quanta, enfin transition entre un état non dégénéré et un état dans lequel deux vibrations dégénérées sont excitées par 1 quantum. Ces résultats donnent, en particulier, les fréquences des différentes raies dans les bandes fondamentales ν_n et ν_t, les bandes harmoniques $2\nu_n$, $2\nu_t$ (composantes parallèle et perpendiculaire), $3\nu_n$, $3\nu_t$ (composantes parallèle et perpendiculaire) et les bandes de combinaison $\nu_{n_1} + \nu_{n_2}$, $\nu_n + \nu_t$, $\nu_t + \nu_{t'}$ (composantes parallèle et perpendiculaire).

Pour des raisons d'encombrement, nos résultats relatifs aux fréquences ne figurent pas ici, mais seront publiés ultérieurement dans une monographie du National Bureau of Standards.

CONCLUSION

Dans le cadre du calcul jusqu'au quatrième ordre de l'énergie de vibration-rotation des molécules polyatomiques, entrepris par G. Amat, M. Goldsmith & H. H. Nielsen, nous avons déterminé toutes les contributions non nulles qui entrent dans le développement de l'énergie de vibration-rotation jusqu'au quatrième ordre pour des molécules possédant un axe de symétrie ternaire. Nous avons distingué trois cas, correspondant à des valeurs différentes des nombres quantiques rotationnels, que nous avons étudiés séparément :

a) $J \simeq K \simeq 30$, *b*) $J \simeq 30$, $K \simeq 1$, *c*) $J \simeq K \simeq 1$.

Utilisant ensuite l'expression des éléments matriciels en fonction des nombres quantiques, calculés précédemment par d'autres auteurs, nous avons exprimé l'énergie de vibration-rotation relative à l'état vibrationnel fondamental et aux premiers états vibrationnels excités. Les expressions obtenues, valables en l'absence de résonance accidentelle, tiennent compte de toutes les corrections vibrationnelles et rotationnelles jusqu'au quatrième ordre et, pour les faibles valeurs des nombres J et K (cas *c*), des contributions rotationnelles jusqu'au sixième ordre. Notons que toutes les contributions sont explicitées en fonction des nombres quantiques, mais que l'expression des coefficients en fonction des constantes moléculaires n'a pas été calculée. En effet, les coefficients des contributions des troisième et quatrième ordres, qui dépendent de façon très compliquée des paramètres moléculaires, ne peuvent pas être utilisés pour déterminer ces derniers. Néanmoins, il reste très important pour l'interprétation des spectres à haute résolution de connaître comment les fréquences des raies dépendent des nombres quantiques.

Nous avons ensuite utilisé le calcul précédent de l'énergie pour calculer les fréquences des raies relatives à différentes transitions de rotation et de vibration-rotation, valables pour les molécules appartenant au groupe de symétrie C_{3v}. Nous avons ainsi calculé le développement jusqu'au quatrième ordre :

des fréquences de rotation pure dans différents états vibrationnels, en particulier l'état fondamental et les premiers états excités ;

des fréquences des raies rotationnelles dans différentes bandes de vibration-rotation, notamment les bandes fondamentales, les premières bandes harmoniques et de combinaison.

Enfin, le calcul des fréquences nous a amenée à compléter les règles de sélection déjà existantes qui ne tenaient pas compte des dédoublements de niveaux dus aux résonances d'ordre égal ou supérieur à 2. Pour cela, nous avons dû définir, pour les niveaux rotationnels des molécules à axe de symétrie ternaire, des types de symétrie qui appartiennent au groupe complet de recouvrement des molécules et non au sous-groupe des rotations comme on l'a pratiquement toujours fait jusqu'ici.

Je tiens à remercier ici Mr J.-P. Mathieu, Professeur à la Sorbonne, de l'attention bienveillante qu'il a bien voulu accorder à cette étude.

J'exprime ma très grande reconnaissance à Mr G. Amat, Professeur à la Sorbonne, qui a dirigé ces recherches et dont l'aide constante m'a permis de mener à bonne fin ce travail.

Mes remerciements vont aussi à Mr J. Moret-Bailly, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Dijon et à Mr P. Aigrain, Professeur à la Sorbonne, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ces recherches.

Je suis heureuse d'exprimer ma gratitude à Mr H. H. Nielsen, Professeur à Ohio State University, dont les conseils et encouragements m'ont été une aide précieuse.

Enfin, je tiens à remercier tous mes camarades de laboratoire de leur soutien amical.

Références

[1] H. H. Nielsen, *Rev. mod. Physics*, t. **23**, 1951, p. 90.
[2] M. Goldsmith, G. Amat & H. H. Nielsen, *Jl chem. Physics*, t. **24**, 1956, p. 1178 et t. **27**, 1957, p. 838 ;
G. Amat & H. H. Nielsen, *Jl chem. Physics*, t. **27**, 1957, p. 845 et t. **29**, 1958, p. 665.
[3] S. Maes, *Cah. Phys.*, t. **14**, 1960, p. 116.
[4] S. K. Kurtz, Thèse, Ohio State Univ., 1960.
[5] G. Amat & H. H. Nielsen, *Jl chem. Physics*, t. **36**, 1962, p. 1859.
[6] B. T. Darling & D. M. Dennison, *Phys. Review*, t. **57**, 1940, p. 128.
[7] G. Amat & G. Poussigue (à paraître).
[8] W. H. Shaffer, H. H. Nielsen & L. H. Thomas, *Phys. Review*, t. **56**, 1939, p. 895.
[9] G. Amat, *C. r. Ac. Sc.*, t. **250**, 1960, p. 1439.
[10] Mme M.-L. Grenier-Besson, *Jl Phys.* [8], t. **21**, 1960, p. 555.
[11] Mme M.-L. Grenier-Besson, *Jl Phys.* [8], t. **25**, 1964, p. 757.
[12] G. Amat & L. Henry, *Jl Phys.* [8], t. **21**, 1960, p. 728.
[13] J. T. Hougen, *Jl chem. Physics*, t. **37**, 1962, p. 1433 et t. **38**, 1963, p. 1167.
[14] H. C. Longuet-Higgins, *Mol. Physics*, t. **6**, 1963, p. 445.
[15] G. Herzberg, Molecular spectra and molecular structure, éd. van Nostrand, New York, 1945, t. **2**.
[16] C. H. Townes & A. L. Schawlow, Microwave spectroscopy, éd. McGraw-Hill, New York, 1935.
[17] G. R. Gunther-Mohr, C. H. Townes & J. H. van Vleck, *Phys. Review*, t. **94**, 1954, p. 1199.
[18] O. Klein, *Zeits. Physik*, t. **58**, 1929, p. 730.
[19] W. H. Shaffer, *Rev. mod. Physics*, t. **16**, 1944, p. 245.

[20] J. D. Louck & W. H. Shaffer, *Jl mol. Spectr.*, t. **4**, 1960, p. 285.
[21] L. Henry & G. Amat, *Cah. Phys.*, t. **14**, 1960, p. 230.
[22] W. T. Weeks, K. T. Hecht & D. M. Dennison, *Jl mol. Spectr.*, t. **8**, 1962, p. 30.
[23] E. B. Wilson, *Jl chem. Physics*, t. **3**, 1935, p. 276.
[24] E. C. Kemble, The fundamental principles of quantum mechanics, éd. Dover, New York, 1958.
[25] H. Hönl & F. London, *Zeits. Physik*, t. **33**, 1925, p. 803 ; *Ann. Physik*, t. **79**, 1926, p. 273.
[26] D. M. Dennison, *Phys. Review*, t. **28**, 1926, p. 318.
[27] H. H. Nielsen & D. M. Dennison, *Phys. Review*, t. **72**, 1947, p. 1101.
[28] J. S. Garing, H. H. Nielsen & K. N. Rao, *Jl mol. Spectr.*, t. **3**, 1959, p. 496.
[29] K. N. Rao, W. W. Brim, J. M. Hoffman, J. H. Jones & R. S. McDowell, *Jl mol. Spectr.*, t. **7**, 1961, p. 362.
[30] W. E. Anderson, R. Trambarulo, J. Sheridan & W. Gordy, *Phys. Review*, t. **82**, 1951, p. 58.
[31] P. Venkateswarlu, J. G. Baker & W. Gordy, *Jl mol. Spectr.*, t. **6**, 1961, p. 215.
[32] C. C. Costain, *Jl mol. Spectr.*, t. **9**, 1962, p. 317.
[33] C. Matsumura, E. Hirota, T. Oka & Y. Morino, *Jl mol. Spectr.*, t. **9**, 1962, p. 366.
[34] M^me^ M.-L. Grenier-Besson & G. Amat, *Jl mol. Spectr.*, t. **8**, 1962, p. 22.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

L'effet Renner

Vu et approuvé :
Paris, le 19 mars 1965
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean ROCHE

Lender	T	Biologie animale S. P. C. N. (Orsay).
Magat	T	Physico. chimie des radio-éléments.
Mlle Quintin.....	T	Electrochimie.
Monod	T	Chimie du métabolisme.
Benoit	T	Physio. animale (Orsay).
De Possel	T	Analyse numérique.
Charlot	T	Chimie analytique.
Lemée	T	Ecologie végétale (Orsay).
Guerin	T	Chimie M. P. C. (Orsay).
Chatelet	T	Chimie P. C. B.
Jean	T	Physio. nucléaire (Orsay).
Mattler	T	Physique S. P. C. N.
Bergerard	T	Zoologie (Orsay).
Bertein.....	T	Electronique (Orsay).
Bouissières	T	Radiochimie.
Mme Couture ...	T	Thermo. et méca. physique.
Ellemberger....	T	Géologie des grandes régions du globe (Orsay).
Franc	T	Biologie animale P. C. B.
Schnell		Botanique tropicale.
Stlkowski	T	Physiologie végétale.
Acher	T	Chimie biologique.
Baudoin	T	Biologie animale P. C. B.
Beaumont		Biologie animale S. P. C. N.
Blamont		Géophysique ionosphère.
Boureau	T	Botanique.
Curie D.		Physique M. G. P.
Durand Delga..	T	Géologie.
Fréon	T	Chimie organique (Orsay).
Heller	T	Physiologie végétale.
Tortrat	T	Calcul des probabilités.
Cailleux.....	T	Géologie S. P. C. N.
Magnan		Physique électricité.
Daudel	T	Mécanique ondulatoire appli. à la chimie théo. et à la phy. nucléaire.
Mlle Fourcroy ...		Biologie végétale S. P. C. N.
Mme Choquet - Bruhat		Mécanique analytique et méca. céleste.
Mlle Veil	T	Physiologie générale.
Lwoff	T	Microbiologie.
Siestrunck	T	Méca. phys. et expérimentale.
Lacombe	T	Métallurgie des métaux nucléaires (Orsay).
Brochard	T	Physique P. C. B. (Orsay).
Cabannes	T	Mécanique générale.
Lesieur	T	Math. I (Orsay).
Mazet	T	Méca. géné. (Orsay).
Caire		Géogra. physique et géo. dynami.
Comolet		Méca. des fluides.
Coraboeuf	T	Physio. animale (Orsay).
Delloue	T	Physique de l'exosphère.
Gorenflot		Botanique II (Orsay).
Houillon		Biologie animale P. C. B.
Jullien J.....		Chimie S. P. C. N. (Orsay).
Malgrange.....	T	Technique mathé. de la phys. (Orsay).
Olivier		Anthropologie.
Nozeran	T	Botanique II (Orsay).
Blanc-Lapierre .	T	Physique E. N. S. (Orsay).
Chevaugeon	T	Botanique (Orsay).
Kahane	T	Mathématiques (Orsay).
Samuel	T	Math. E. N. S. féminines.
Kourganoff	T	Astronomie (Orsay).
Thiry	T	Méca. céleste.
Abeles		Physique S. P. C. N.
Amat	T	Physique P. C. B.
Auboin	T	Géologie.
Mme Benoit-Gueutal	T	Physique nucléaire et radio-activité (Orsay).
Bougis		Biologie marine Villefranche/mer.
Bruhat	T	Math. M. P. C.
Brunn	T	Géologie historique (Orsay).
Chabbal	T	Physique M. G. P. (Orsay).
Deheuvels	T	Math. propé.
D'Espagnat	T	Physique théorique (Orsay).
Furon	T	Géologie S. P. C. N.
Mme Gans	T	Génétique.
Geneves		Biologie végétale P. C. B.
Guilbert		Physique C. U. S. Orléans.
Hupe	T	Pétrographie.
Hollande	T	Biolo. géné.
Lions	T	Analyse numérique.
Maitte.....	T	Chimie P. C. B.
Meyer		Physique propé.
Nicolas		Géologie appliquée.
Panigel.....		Biologie générale.
Ravier		Pétrographie.
Roseau	T	Méca. théorique des fluides.
Roubine		Electronique.
Silber	T	Chimie P. C. B.
Uebersfeld	T	Electronique.
Yvon	T	Théories physiques.
Herve	T	Mathématiques.
Neron	T	Math. M. P. C. (Orsay).
Mme Pecker Wimel	T	Astrophysique.
Balkansky		Physique M. P. C.
Le Corre	T	Electricité.
Delcroix	T	Physique théorique (Orsay).
Gourdin		Physique théorique des hautes énergies. (Orsay)
Lehmann.....	T	Phys. exp. des hautes énergies.
Nataf	T	Physique nucléaire et radio-activité (Orsay).
Echalier		Biologie animale P. C. B.
Barraud		Physiolo. cellulaire.
Lioret		Physiologie végé. (Orsay).
Dars		Géologie structurale et géolo. appliquée.
Camefort	T	Botanique (agrégation).
Vichniewsky ...	T	Mécanique industrielle.
Blaquière		Electronique (Orsay).
Arnous	T	Physique théorique.
Tatibouet		Chimie (C. S. U. Orléans).
Malliavin.....	T	Math. propé. (Orsay).
Gaudemar.....		Chimie propé.
Perez y Jorba...		Physique Exp. des Hautes énergies (Orsay).
David	T	Chimie (agrégation Orsay).
Brousse	T	Mécanique théorique.
Rosch	T	Astronomie.
Guy	T	Physique expérimentale.
Lazard		Math. M. P. C.
Morel Pierre		Physique M. P. C.
Arsac.....		Programmation.
Lefebvre		Chimie M. P. C.
Chapeville.....		Biochimie.
Benoit		Physique C. P. E. M.
Rio		Chimie C. P. E. M.
Jauzein		Géologie E. N. S.
Prevost Geor. ...		BV C. P. E. M.
Favard P.		BA C.P.E.M.
Vilkas		Chimie C. P. E. M.
Mlle Ficini		Chimie C. P. E. M.
Lequeux		Astronomie.
Cohen Tannoudji		Physique M. P. C.
Tavernier		Physique C. P. E. M.
Mme Roizen		— —
Durand M.		BA S. P. C. N.
Pascaud		Physiologie.
Mme Petit		BA C. P. E. M.
Brousse		Géologie (Orsay).
Cagniac		Physique agrégation (Orsay).
Leberre		Zoologie (Orsay).
Scheffer		Microbiologie (Orsay).
De Gennes		Physique des solides (Orsay).
Riou.....		Physique nuclé. exp. (Orsay).
Clauser		Chimie biol. (Orsay).
Chevalier		Physio. animale (Orsay).
Jancovici		Physique atomique (Orsay).
Falk-Vairant ...		Physique nucléaire (Orsay).
Fetizon		Chimie propé. (Orsay).
Cerf.....		Mathématiques (Orsay).

Le Secrétaire Général..... R. Poullain.

Imprimé en France. — Imprimerie JOUVE, 15, rue Racine, PARIS
N° 317 — Dépôt légal : 4e trimestre 1965